

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

THESE

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

LIAISON HYDROGENE DANS LES INTERACTIONS ACIDES DE BRONSTED
FORTS-BASE FAIBLE ET MOYENNEMENT FAIBLE
ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU TRANSFERT DU PROTON.

par

Claude BELIN

*Docteur de Spécialité en Chimie Minérale
Attaché de Recherche au C.N.R.S.*

Soutenue le 2 Juillet 1973 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM. A. POTIER

Président

M. MAURIN

Mme J. POTIER

Examineurs

Mme J. BADOZ

MM. J. HEUBEL

R.J. GILLESPIE

P. PINEAU

Invités



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548320_0015

ACADEMIE DE MONTPELLIER

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC

T H E S E

présentée à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc
pour obtenir le grade de Docteur ès Sciences Physiques

LIAISON HYDROGENE DANS LES INTERACTIONS ACIDES DE BRONSTED
FORTS-BASE FAIBLE ET MOYENNEMENT FAIBLE
ETUDE SPECTROSCOPIQUE DU TRANSFERT DU PROTON.

par

Claude BELIN

Docteur de Spécialité en Chimie Minérale
Attaché de Recherche au C.N.R.S.

Soutenue le 2 Juillet 1973 devant la Commission d'Examen.

JURY : MM. A. POTIER

Président

M. MAURIN

Mme J. POTIER

Examineurs

Mme J. BADOZ

MM. J. HEUBEL

R.J. GILLESPIE

P. PINEAU

Invités

1971

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY



UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

UNIVERSITY OF TORONTO LIBRARY

LISTE DES PROFESSEURS
DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DU LANGUEDOC

PRESIDENT : J. ROUZAUD

Vice-Présidents : B. CHARLES - G. SAUMADE

Doyens honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

P. MATHIAS
B. CHARLES
A. CASADEVALL

Professeurs honoraires de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc :

R. JACQUES	G. DENIZOT	M. MOUSSERON
M. CASTERAS	J. GRANIER	P. CHATELAIN
E. CARRIERE	Ch. BOUHET	A.M. VERGNOUX
E. TURRIERE	J. MOTTE	
G. CAUQUIL	J. SALVINIEN	

Secrétaire Général : E. SIAU

Professeurs titulaires :

M. J.P. ROIG	Physique
Melle O. TUZET	Zoologie
M. G. COUCHET	Mécanique supérieure
M. J. AVIAS	Géologie
M. P. VIELES	Chimie
M. R. MAURY (I.P.A.)	Droit
M. E. KAHANE	Chimie Biologie
M. J.J. MOREAU	Mécanique ration-
M. B. CHARLES	Mathém. pures ^{nelle}
M. R. JOUTY	Physique
M. R. LEGENDRE	Zoologie
M. I. ASSENMACHER	Physiologie animale
M. B. PISTOULET	Physique
M. Ch. ROUMIEU	Analyse Supérieure
M. J. ROBIN	Physique

M. A. POTIER	Chimie minérale
M. R. LAFONT	Physique
M. R. JACQUIER	Chimie
M. J. FALGUEIRETTES	Minéralogie
M. J. REGNIER	Chimie
Mme J. CHARLES	Mathématiques
M. P. CAILLON	Physique
M. J. ROUZAUD	Chimie
M. Ch. SAUVAGE	Botanique
M. H. CHRISTOL (E.N.S.I.)	Chimie
Mme G. VERNET	Biologie animale
M. L. CECCHI	Physique
M. H. ANDRILLAT	Astronomie
M. M. SAVELLI	Physique
M. M. MATTAUER	Géologie
M. L. EUZET	Zoologie
M. C. DELOUPY	Physique
M. L. GRAMBAST	Botanique
M. G. LAMATY	Chimie
M. R. MARTY.....	Psychophysiologie
Mme S. ROBIN	Physique
M. R. CORRIU (I.U.T.)	Chimie
Mme N. PARIS	Physiologie végétale
M. J. ZARZYCKI	Sciences des matériaux (Physique du Solide)
M. S. GROMB	Chimie physique
M. F. SCHUE	Chimie organique
M. M. MAURIN	Chimie minérale
M. P. SABATIER	Mathématiques
M. L. THALER	Paléontologie

Professeurs sans chaire :

M. G. TOURNE	Chimie
M. J. REMY	Géologie
M. P. DEMANGEON	Géologie
M. E. GROUBERT	Physique
Mme H. GUASTALLA	Biologie physico-chimique

M. R. LENEL	Biologie animale
M. F. PROUST	Géologie
M. A. BASSOMPIERRE	Physique
M. N. ROBY	Mathématiques
M. R. GAUFRES	Chimie
M. J. PARIS	Zoologie
M. G. BOUGNOT	Physique
M. M. ROUZEYRE	Physique
M. P. MOLINO	Mathématiques
M. J. LEGRAND	Physiologie animale
M. R. JONARD	Botanique
M. R. CANO (I.U.T.)	Mesures physiques
M. J.P. FILLIARD (I.U.T. Nîmes)	Génie électrique
M. J.M. MORETTI	Biochimie
M. J.L. IMBACH	Chimie
M. C. GOUT	Physique
M. H. MATHIEU	E.E.A. Electronique
M.C. DURANTE	Automatique

Professeurs associés :

M. E. AKUTOWICZ	Mathématiques
M. A. MICALI	Mathématiques
M. C. VAGO	Biologie animale
M. L. DAUZIER	Physiologie animale
M. Y. CORMARY	Sciences et Techniques de l'eau (Hydrologie)

Maîtres de Conférences :

M. G. LOUPIAS	Mathématiques
M. Ch. CASTAING	Mathématiques
M. J.D. BAYLE	Physiologie animale
M. R. HALIM	Mathématiques
Mme M. HAKIM	Mathématiques
M. F. HALLE	Biologie végétale
M. G. MASCHERPA	Chimie
M. F. LANSCHER	Mathématiques
M. J. GARCIA (I.U.T.)	Génie mécanique
M. M. DENIZOT	Biologie végétale
M. B. BRUN	Chimie physique

M. L. GIRAL	Chimie organique
M. L. LASSABATERRE (I.U.T.)	Mesures physiques
M. J.P. TRILLES (I.U.T.)	Biologie appliquée
M. G. LECOY (I.U.T.)	Génie électrique
M. G. BORDURE (I.U.T.)	Génie électrique
M. Y. PIETRASANTA (E.N.S.I.)	Chimie appliquée
M. M. AMANIEU (Sciences et Techniques)	Hydrologie et mariculture
M. J. CROUZET (Sciences et Techniques)	Biochimie appliquée
M. A. COMMEYRAS	Chimie organique
M. J.L. ROBERT (I.U.T. Nîmes)	Génie électrique
M. P. LOUIS	Géophysique appliquée
Melle M. LEVY (I.U.T.)	Chimie
M. J. LAGARRIGUE (I.U.T.)	Biologie appliquée
M. Cl. DROGUE (Sciences et Techniques)	Hydrogéologie
M. P. GENESTE (E.N.S.I.)	Chimie physique appliquée
M. J. CHEFTTEL (Sciences et Techniques)	Biochimie appliquée à l'alimentation
M. M. AVEROUS (I.U.T. Nîmes)	Génie électrique
M. B. LEMAIRE (Sciences et Techniques)	Mathématiques appliquées Informatique
M. M. VALADELIER	Mathématiques
M. O. MAISONNEUVE (I.U.T.)	Informatique
M. P. DELORD	Physique
M. M. GODRON	Ecologie végétale

Maîtres de conférences associés :

M. C. MAURIN	Biologie animale
M. P. JOUANNA (I.U.T.)	Génie civil

Chargés d'enseignement :

M. M. LEFRANC	Mathématiques
M. Y. ESCOUFFIER (I.U.T.)	Informatique
M. B. FILLIATRE	Informatique
M. Y. CESARI (I.U.T.)	Informatique
M. P. BESANCON	Physiologie de la nutri- tion appliquée à l'alimen- tation
M. R. BENAÏM	Génie chimique et traite- ment des eaux.

Chargés des fonctions de Maître de conférences :

M. G. SAUMADE (I.U.T.)

Chargés de cours :

M. J. GUIN (I.P.A.)

M. Cl. PEROCHON (I.U.T.)

M. M. MOUTON (I.U.T.)

A MA FEMME

A MES PARENTS

A MES MAITRES

Monsieur le Professeur A. POTIER
Madame J. POTIER, Maître de Recherche

Ce travail a été effectué au Laboratoire des Acides Minéraux de l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc ; qu'il me soit permis d'exprimer à Monsieur le Professeur Potier, ma reconnaissance pour son accueil et pour les conseils qu'il m'a aimablement donnés.

Mes remerciements vont également à Madame Potier, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a dirigé ce travail.

Je suis particulièrement reconnaissant à Madame Badoz, Directeur de Recherche au C.N.R.S., pour l'honneur qu'elle m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Monsieur Heubel, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, mon parrain au C.N.R.S., Monsieur Maurin, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques du Languedoc et plus particulièrement Monsieur Pineau, Professeur à la Faculté des Sciences de Bordeaux, ont bien voulu juger ce travail et me faire part de leurs critiques, je les en remercie vivement.

Je tiens à remercier spécialement Monsieur Gillespie, Professeur à l'Université Mc Master à Hamilton (Ontario - Canada), pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de participer à ce jury.

Je remercie particulièrement ma femme, Annie, pour la réalisation dactylographiée de ce mémoire.

Enfin je remercie le C.N.R.S. pour l'aide matérielle qu'il m'a apporté.

SOMMAIRE

Pages

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	1
<i>1ère PARTIE - ETUDE DES CONSTITUANTS PURS</i>	4
- introduction	5
- Chapitre I - Etude de l'acide perchlorique	6
- Chapitre II - Etude de l'acide nitrique	10
Sous-Chapitre IIa : Etude spectroscopique des acides nitrique et deuteronitrique cristallisés.....	12
Sous-Chapitre IIb : Etude de l'autoasso- ciation de l'acide nitrique en solvant inerte	18
- Chapitre III - Etude du nitrométhane	31
Sous-Chapitre IIIa : Spectroscopie du nitrométhane normal et trideutéérié	32
Sous-Chapitre IIIb : Etude de l'autoassocia- tion du nitrométhane en solvant inerte	38
- Chapitre IV - Etude du N,N- diméthylformamide	41
<i>2ème PARTIE - INTERACTIONS ACIDES-NITROMETHANE</i>	44
- Chapitre I - Interaction acide perchlorique - nitrométhane	45
Sous-Chapitre Ia : Equilibres liquide-solide dans le système $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$	46
Sous-Chapitre Ib : Spectroscopie de vibrations du composé $\text{HClO}_4\text{:MeNO}_2$	47
Sous-Chapitre Ic : Etude de l'équilibre de formation du complexe $\text{HClO}_4\text{:CH}_3\text{NO}_2$ en solvant neutre	54
- Chapitre II - Interaction acide nitrique - nitrométhane	64
Sous-Chapitre IIa : Equilibres liquide-solide dans le système $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$	65
Sous-Chapitre IIb : Spectroscopie de vibrations du composé $\text{HNO}_3\text{:CH}_3\text{NO}_2$	67
Sous-Chapitre IIc : Etude de l'équilibre de formation du complexe $\text{HNO}_3\text{:CH}_3\text{NO}_2$ en solvant neutre	71

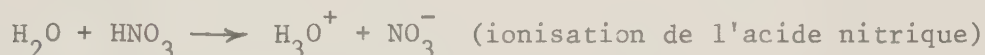
3^{ème} PARTIE - INTERACTIONS ACIDES-N,N-DIMETHYLFORMAMIDE

- Chapitre I - Interaction acide perchlorique-N,N diméthylformamide	.77
Sous-Chapître Ia : Equilibres liquide-solide	
dans le système HClO_4 -N,N-diméthylformamide	 78
Sous-Chapître Ib : Spectroscopie de vibrations	
du composé HClO_4 :DMF	 79
Sous-Chapître Ic : Spectroscopie de vibrations	
du composé HClO_4 :2DMF	 88
- Chapitre II- Interaction acide nitrique-N,N-diméthylformamide	 99
Sous-Chapître IIa : Equilibres liquide-solide	
dans le système HNO_3 -DMF	 100
Sous-Chapître IIb : Spectroscopie de vibrations	
du composé HNO_3 :DMF	 101
Sous-Chapître IIc : Spectroscopie de vibrations	
du composé 2HNO_3 :DMF	 107
CONCLUSION GENERALE	 117
ANNEXE TECHNIQUE	 125
BIBLIOGRAPHIE	 129

INTRODUCTION GENERALE

L'étude des réactions entre acides donneurs de protons et bases, accepteurs, est en fait celle du transfert du proton d'une base à une base plus forte. Ce phénomène ne peut se produire que par la formation d'une liaison hydrogène, au moins à titre d'intermédiaire réactionnel.

En fait, la liaison hydrogène résulte toujours de la réaction d'un acide sur une base, qu'il s'agisse d'une réaction aussi simple que :



ou des interactions rencontrées dans les molécules bio-organiques telles que les protéines ou les acides nucléiques.

La liaison hydrogène est donc un phénomène si général qu'elle apparaît déterminante dans le processus général de la vie.

Ceci explique le nombre considérable de recherches qui lui ont été consacrées jusqu'à ce jour.

La méthode de choix pour détecter la liaison hydrogène est la spectroscopie de vibration infrarouge ou Raman. Cette méthode qui connaît aujourd'hui un essor considérable a supplanté les autres méthodes spectroscopiques (UV - visible RMN) et depuis longtemps l'ensemble des méthodes classiques (cryoscopie, tension de vapeur, etc...) ou des méthodes plus sophistiquées telles que l'absorption diélectrique.

Plus spécifiquement, l'étude des liaisons hydrogène dans les réactions acide-base a fait l'objet de très nombreux travaux dont une grande partie est indiquée dans l'excellent ouvrage de PIMENTEL et Mc CLELLAN (1)(1960) qui présente plus de deux mille références bibliographiques.

L'étude de la liaison hydrogène a permis, en particulier, d'expliquer les phénomènes d'associations moléculaires dans les liquides. C'est ainsi que par

spectroscopie i.r., BADGER et BAUER (2) ont étudié les *autoassociations* dans l'état liquide et en solutions, de l'eau, des alcools et de certains acides ; l'autoassociation de ces molécules n'étant en fait qu'un cas particulier des réactions acides-bases. Il convient de signaler aussi les travaux de COGGESHALL et SAIER (3), de FINCH et LIPPINCOTT (4) sur l'autoassociation des phénols, de DOS SANTOS, PINEAU et JOSIEN (5) sur celle des alcools aliphatiques. L'autoassociation d'acides plus forts a aussi été abordée, signalons les travaux de BARROW et YERGER (6), de BRATOZ, HADZI et SHEPPARD (7) sur les acides carboxyliques, ceux de SMITH (8) et COUZI (9) sur l'acide fluorhydrique, etc...

L'étude de la liaison hydrogène entre *alcools, phénols, acides carboxyliques et différentes bases*, à l'état liquide et en solutions, a été abordée par de nombreux auteurs ; parmi les plus anciens travaux, signalons ceux de GORDY (10), de YERGER et BARROW (11), sur les interactions faibles du méthanol et de l'acide acétique avec diverses bases.

Les recherches récentes ont porté principalement sur *les interactions plus fortes entre acides minéraux et bases fortes* ; ces travaux montrent l'importance de la liaison hydrogène sur la structure cristalline et ici la spectroscopie de vibration s'appuie souvent sur l'analyse cristallographique aux rayons X. Parmi ces travaux, signalons plus particulièrement ceux de HADZI (12), de BLINC et HADZI (13), de NOVAK (14) sur les liaisons hydrogène très courtes. En fait, avec ces derniers auteurs, apparaît aussi l'étude spectroscopique complète de l'influence de la liaison hydrogène sur les vibrations des composés formés. Une étude similaire a été entreprise au laboratoire par ROZIERE et J.POTIER (15) sur les hydrates du proton où interviennent des liaisons hydrogène particulièrement fortes.

C'est dans cet esprit qu'est abordée ici *l'étude de la réactivité de certains acides forts vis-à-vis de différentes bases plutôt faibles*. Ce travail doit permettre de classer les acidités et les basicités relatives des constituants en échelles, comme le font, par d'autres voies, les électrochimistes (école du Pr.G.CHARLOT).

Les acides étudiés sont *l'acide perchlorique et l'acide nitrique*, le premier étant le plus fort, le second le moins fort des oxoacides minéraux forts. Deux bases sont complexées par ces acides, il s'agit du *nitrométhane*, base très faible et du *N,N-diméthylformamide*, base moyennement faible.

Les méthodes d'analyse sont essentiellement la spectroscopie de vibration i.r. et Raman dans l'état liquide et dans l'état solide, et pour une plus

faible part, l'analyse thermique différentielle mixte à l'échauffement et la cryoscopie de solutions.

Ce travail est constitué de quatre parties, la première est consacrée à l'étude générale des constituants, la deuxième à l'interaction des acides perchlorique et nitrique avec le nitrométhane, base très faible ; la troisième est relative à l'interaction des mêmes acides avec le N,N-diméthylformamide, base moyennement faible ; enfin la quatrième partie est consacrée à l'étude comparée des différentes interactions. L'ensemble est suivi d'une annexe technique relative aux méthodes expérimentales.

PREMIERE PARTIE

Etude des constituants purs

INTRODUCTION

Les acides et les bases ont été choisis d'une part en fonction de leur acidité et de leur basicité, d'autre part en raison des connaissances que l'on possède de leurs structures dans l'état solide, de leurs autoassociations dans l'état liquide et de leur spectroscopie de vibration dans tous les états.

On rappelle que l'acide perchlorique a été étudié en détail par GIGUERE (16), et PAVIA (17). Quelques précisions supplémentaires sont ici apportées.

Quoique l'acide nitrique ait fait l'objet de nombreux travaux dont les plus récents sont ceux de Mc GRAW, BERNITT et HISATSUNE (18) pour l'acide anhydre et KOZLOWSKA (19) pour l'acide autoassocié dans différentes solutions. Certaines de leurs conclusions ont dû être révisées ; De plus, on propose une interprétation des spectres dans l'état solide et on étudie l'autoassociation de l'acide en solvant neutre.

En ce qui concerne le nitrométhane, on doit citer essentiellement SMITH, PAN et NIELSEN (20), pour le corps pur et signaler le travail de VERDERAME et coll. (21) en matrice d'azote solide. On revient, par ailleurs, sur le problème de son autoassociation entrevue par DE MAINE (22).

Pour DMF, le travail est plus limité, en effet, peu de modifications ont été apportées aux conclusions de DURGAPRASAD et coll. (23) et de KAUFMANN et LEROY (24) ; cependant, afin de disposer de références, les spectres i.r. et Raman de DMF et DMF-d₇ (heptadeutérié) ont été enregistrés à l'état cristallisé. En outre, le problème de l'autoassociation de DMF sera discuté en comparaison avec celle de CH₃NO₂.

Ce bref rappel des différentes données de la littérature justifie le déséquilibre qui apparaît dans la première partie de ce mémoire entre les différents chapîtres ; les plus importants sont sans nul doute ceux sur l'acide nitrique et le nitrométhane.

Les spectres i.r. de l'acide perchlorique absolu et de l'acide deutéroperchlorique dans les trois états ont été déterminés et interprétés par GIGUERE et SAVOIE (16) en 1962.

Les spectres i.r. de HClO_4 dans les trois états ont été ré-enregistrés par PAVIA (17) en 1968. Ce dernier ne corrige pas les attributions de GIGUERE et SAVOIE si ce n'est celle de la vibration de valence ν_{OH} de l'acide ; un peu plus tard, MAUPETIT a établi le spectre Raman (25).

Par ailleurs, PAVIA a démontré que HClO_4 est toujours monomère, quelque soit son état (cristal, liquide, solution).

NON AUTOASSOCIATION DE L'ACIDE PERCHLORIQUE

Les résultats qui ont amené PAVIA à conclure à cette non autoassociation sont rappelés brièvement ici. Trois méthodes d'analyse, fondamentalement différentes, ont été utilisées. Par cryoscopie des solutions de HClO_4 dans CCl_4 , PAVIA a montré que le nombre de particules que donne l'acide y est égal à 1, au moins jusqu'à 0,15 m, comme on peut le constater sur la figure 1.

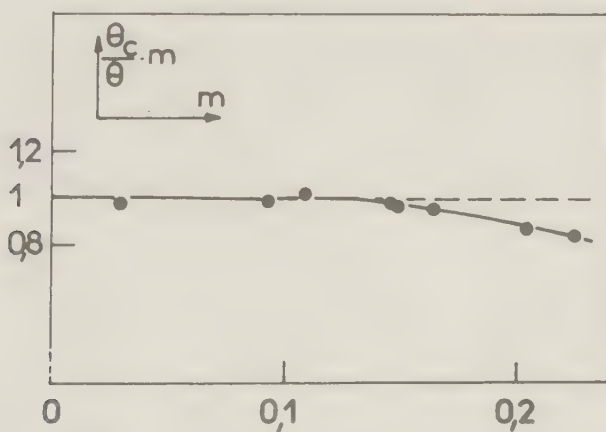


Fig. 1.

A partir de 0,15 m se manifestent au contraire, des forces de répulsion intermoléculaires qui se traduisent par un degré fictif d'association inférieur à 1.

De plus, le glissement chimique du proton entre l'acide pur et l'acide

infiniment dilué de + 0,7 ppm, observé en RMN, ne peut être caractéristique d'une polymérisation de l'acide.

Enfin, en i.r. la non autoassociation de l'acide est confirmée définitivement par l'obéissance stricte à la loi de BEER-LAMBERT, de l'absorbance de la vibration ν_{OH} de l'acide en solution dans CCl_4 , jusqu'à 0,4 M.

SPECTROSCOPIE DE L'ACIDE PERCHLORIQUE ET DE L'ACIDE DEUTEROPERCHLORIQUE

. RESULTATS GENERAUX

Nous avons re-déterminé les spectres i.r. de $HClO_4$ et $DClO_4$ dans les états liquide et solide, ils sont représentés sur la figure 2. Le spectre Raman de $HClO_4$ liquide a également été enregistré, il est identique à celui obtenu par MAUPETIT (25).

Les spectres peuvent être interprétés en choisissant pour la molécule une symétrie C_s , en accord avec BEAGLEY (26) ; toutes les bandes sont alors actives aussi bien en Raman qu'en infrarouge. Sur les douze vibrations fondamentales attendues, la plupart conservent les attributions qui avaient été faites antérieurement. On retrouve en particulier, dans l'état liquide la vibration de valence ν_{OH} à 3360 cm^{-1} pour 3380 par PAVIA et 3275 cm^{-1} par GIGUERE et SAVOIE.

Les observations nouvelles ont principalement trait à une inversion de δ_{OH} , déformation OH dans le plan, et $\nu_{as_1} ClO$, valence antisymétrique ClO, à une résolution meilleure de la bande à 430 cm^{-1} du spectre dans l'état solide, enfin à l'attribution de la bande à 575 cm^{-1} à la vibration de déformation symétrique $\delta_s OCIO$.

DISCUSSION

Attribution des bandes à 1235 et 1190 cm^{-1} dans le spectre de $HClO_4$ liquide.

Alors que GIGUERE et SAVOIE situent la vibration de déformation dans le plan, δ_{OH} (A'), à 1245 cm^{-1} , il paraît maintenant normal de la placer à 1190 cm^{-1} ; en effet si l'on compare les spectres de $HClO_4$ et $DClO_4$ (figure 3), dans ce domaine, on constate la disparition dans le second spectre de la bande intense et fine à 1190 cm^{-1} et l'apparition simultanée à 935 cm^{-1} (dans le liquide et le solide) d'une bande fine. Une telle observation justifie à elle seule ce changement d'attribution. De plus, la comparaison des spectres de $HClO_4$ et $DClO_4$ permet

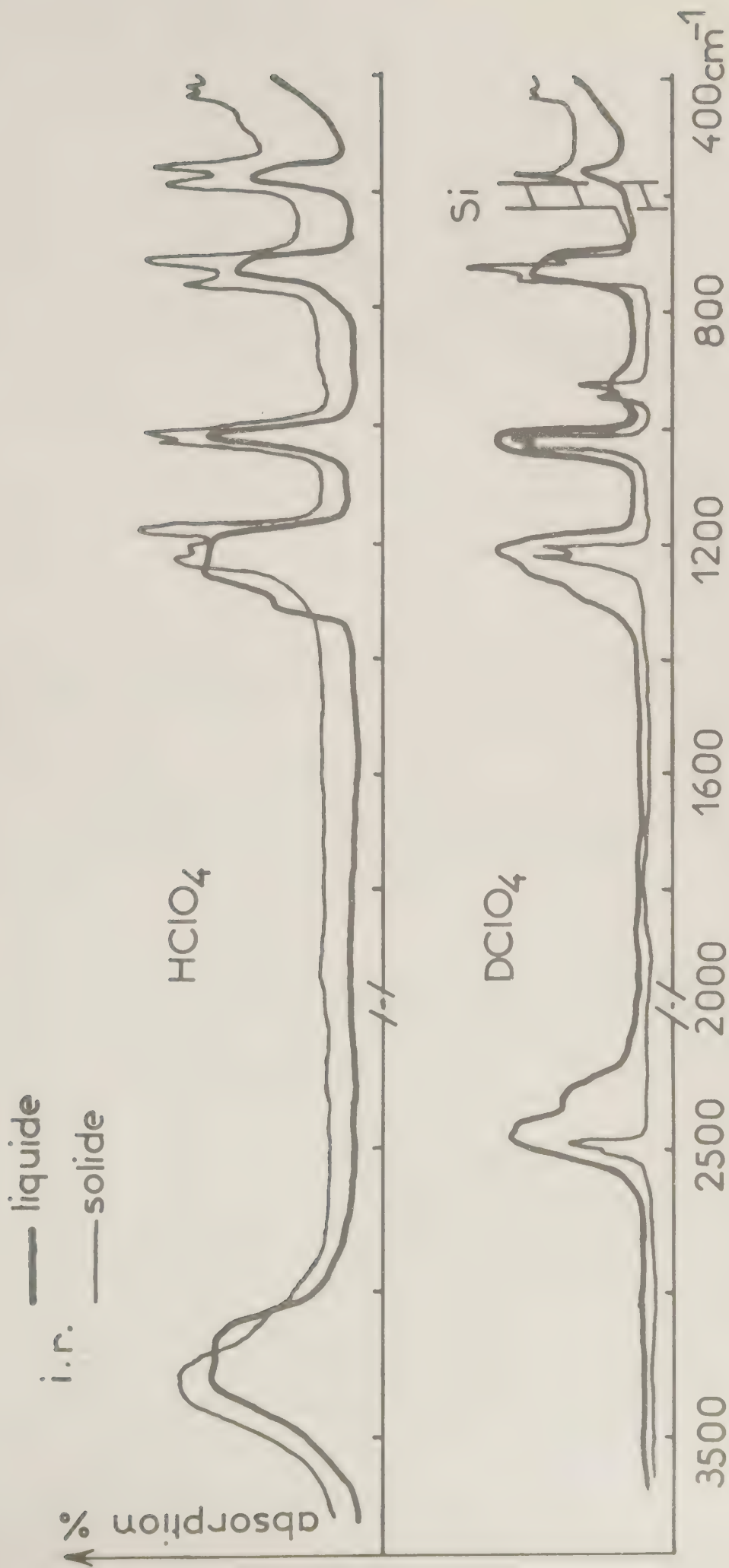


FIG.2 SPECTRES INFRAROUGE ENTRE 4000 ET 400 cm^{-1} DE HClO_4 ET DClO_4 .

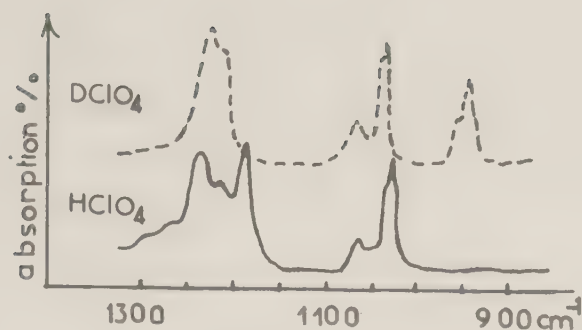


Fig. 3 Spectres i.r. de HClO_4 et DClO_4 cristallisés entre 900 et 1300 cm^{-1} .

d'attribuer la bande à 1235 cm^{-1} à la vibration de valence antisymétrique $\nu_{\text{as}} \text{ClO}$ d'espèce A'' tandis que la même vibration d'espèce A' doit être localisée à 1215 cm^{-1} .

Domaine compris entre 400 et 500 cm^{-1} .

Cette étude porte sur le spectre infrarouge du solide où la résolution est meilleure (figure 4) ainsi que sur le spectre Raman du liquide.

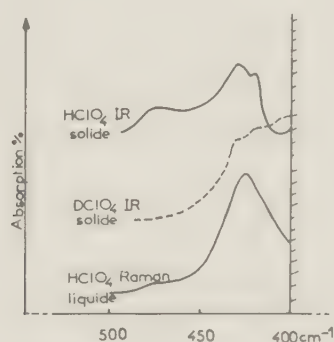


Fig. 4 Spectres ir et RAMAN de HClO_4 et DClO_4 entre 400 et 500 cm^{-1} .

La bande à 480 cm^{-1} qui disparaît par deutériation doit être, en accord avec GIGUERE et SAVOIE, attribuée à la vibration de déformation hors du plan, γOH .

Ce domaine est cependant plus complexe, puisque apparaît à 420 et 430 cm^{-1} un doublet qui doit être attribué aux vibrations de déformations $\delta\text{OCl}(\text{OH})$; ce doublet n'est pas affecté par la deutériation. La polarisation a peu d'effet sur elle ; alors qu'en I , elle est pratiquement symétrique, en i , elle ne l'est plus, on peut penser que vers les hautes fréquences, se trouve la composante A'' ; cette attribution est en accord avec celle de GIGUERE et SAVOIE, reprise récemment par WITT et HAMMAKER (27).

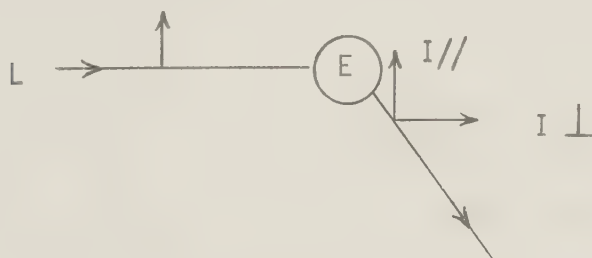
Attributions des bandes à 570 et 587 cm^{-1} .

A 570 et 587 cm^{-1} dans le spectre infrarouge de HClO_4 solide, apparaissent deux bandes très fines, en Raman, on trouve pour le liquide une bande à 573 cm^{-1} avec un épaulement à 585 cm^{-1} , la présence de ce doublet dans l'état liquide interdit l'hypothèse d'un effet de cristal. Il paraît plus logique d'attribuer à 570 cm^{-1} (bande totalement polarisée) la vibration de déformation symétrique $\delta_s\text{OClO}$ que GIGUERE et SAVOIE pensent avoir localisée à 510 cm^{-1} dans le gaz. Cette nouvelle attribution est d'autant plus justifiée que, en Raman, aucune bande d'intensité valable n'apparaît, si ce n'est une bande d'intensité extrêmement faible, vers 510 cm^{-1} qu'il semble plus logique d'attribuer à la présence de Cl_2O_7 , liée comme l'a signalé MAUPETIT (25) à l'autodissociation de HClO_4 .

La bande à 587 cm^{-1} , légèrement dédoublée dans le solide, serait due aux vibrations de déformations antisymétriques $\delta_{as}\text{OClO}$ d'espèces A' et A'' .

* Note.

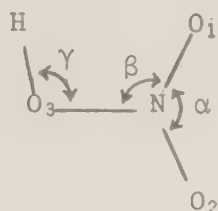
Puisque la lumière excitatrice est un laser, il s'agit de $I_{//}$ et $I_{\perp}$ mais par raison de simplicité, dans la suite de ce travail, on emploie I pour $I_{//}$ et i pour $I_{\perp}$. Le taux de polarisation est donc $\rho = \frac{I_{\perp}}{I_{//}} = \frac{i}{I}$.



L : faisceau laser
E : échantillon

De nombreux travaux de spectroscopie de vibration ont été consacrés à l'acide nitrique tant en i.r. qu'en Raman ; citons parmi les plus importants et les plus récents ceux de INGOLD, COHN et POOLE (28), de CHEDIN (29) et de Mc GRAW, BERNITT et HISATSUNE (18).

La structure de HNO_3 a été déterminée en 1940 par MAXWELL et MOSLEY (30) par diffraction électronique et par spectroscopie de microonde en 1960 par MILLEN et MORTON (31). Ces auteurs ont conclu à une symétrie C_s pour HNO_3 dans l'état gazeux :



N-O ₁	: 1,198 Å
N-O ₂	: 1,210 Å
N-O ₃	: 1,405 Å
H-O ₃	: 0,961 Å
α	: 130° 13'
β	: 115° 55'
γ	: 102° 13'

La seule détermination structurale par cristallographie est due à LUZZATI (32) en 1950. Cet auteur est conduit à admettre que le cristal appartient au groupe $P2_1/a$ avec 16 molécules par maille. Les difficultés inhérentes à ce travail n'ont pas permis de positionner les hydrogènes ; de plus les incertitudes sur les distances N-O ou N-OH sont importantes puisqu'elles peuvent atteindre 0,07 Å.

Sur la longueur des distances O-O de 2,84, 2,87 et 3,18 Å, LUZZATI a conclu très naturellement à l'absence de liaisons hydrogène dans le cristal. Cette conclusion est en contradiction avec celle de HISATSUNE et coll. (18) qui admettent une liaison hydrogène forte dans l'acide nitrique cristallisé et rapprochent son comportement de celui des acides carboxyliques dimères cycliques. L'hypothèse de ces derniers est d'ailleurs en contradiction avec le fait que dans les acides carboxyliques cristallisés existent des chaînes ouvertes.

D'un autre côté, il a souvent été fait allusion à l'autoassociation de l'acide nitrique par liaison hydrogène quoique les interprétations de données cryoscopiques autour de l'acide absolu n'y aient pas fait appel (33) ; il est cependant certain que son existence joue un rôle important dans la réactivité de HNO_3 dans différents milieux.

Cette association est en fait une réalité comme l'a montré récemment

KOZLOWSKA (19), qui interprète la forme de la bande de vibration de valence ν_{OH} du spectre i.r. de l'acide absolu liquide et de l'acide en solution dans le chloroforme, en admettant l'existence d'un dimère fermé du type alcool et des oligomères supérieurs.

En raison de ces faits contradictoires, il a paru intéressant de reprendre ce travail.

Ce chapitre sera donc décomposé en deux sous-chapîtres, le premier consacré à l'étude spectroscopique de l'acide nitrique cristallisé, le second à l'étude qualitative et quantitative de l'autoassociation de l'acide nitrique en solvant inerte.

SOUS-CHAPITRE 11a

Etude spectroscopique des acides nitrique
et deutéronitrique cristallisés

DENOMBREMENT DES VIBRATIONS

Puisque tous les travaux sur la structure de HNO_3 ont montré que les angles ONO étaient différents les uns des autres, il semble plus logique d'analyser la molécule en symétrie C_s plutôt qu'en symétrie C_{2v} .

Pour la molécule HNO_3 où le nombre d'atomes est 5, sont attendues $3n-6 = 9$ vibrations fondamentales se répartissant en 7 vibrations d'espèce A' et deux vibrations d'espèce A'' .

Les modes de vibrations sont rappelés dans le tableau I, ils sont conformes à ceux proposés par (18).

TABLEAU I

Vibrations fondamentales de HNO_3

espèce de symétrie	modes de vibrations
A'	ν_{OH} vibration de valence de la liaison OH
A'	δ_{OH} vibration de déformation dans le plan de l'angle NOH
A''	γ_{OH} vibration de déformation hors du plan de l'angle NOH
A'	$\nu_s \text{NO}_2$ vibration de valence symétrique du groupe NO_2
A'	$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ vibration de valence antisymétrique du groupe NO_2
A'	$\nu_{\text{N(OH)}}$ vibration de valence de la liaison N(OH)
A'	$\delta_s \text{NO}_2$ vibration de déformation symétrique du groupe NO_2
A'	$\delta_{\text{ON(OH)}}$ vibration de déformation de l'angle ON(OH)
A''	ρNO_2 vibration de balancement hors du plan du groupe NO_2

Toutes ces vibrations sont étudiées dans ce travail, elles sont classées en trois groupes : les vibrations relatives au groupe OH, celles relatives à la

liaison N(OH) et enfin celles du groupement NO_2 .

Leurs fréquences sont comparées à celles mesurées par Mc GRAW, BERNITT et HISATSUNE (18), elles sont données dans le tableau II pour HNO_3 et DNO_3 cristallisés.

TABLEAU II

Vibrations fondamentales de HNO_3 et DNO_3 cristallisés

Modes	HNO_3 Ce travail		DNO_3 Ce travail		HNO_3 HISATSUNE	DNO_3 HISATSUNE
	IR	R	IR	R	IR	IR
νOH	3150	3100	2300	2270	3106	2274
	3030	2980	2140			2139
$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$	1663	1667	1600	1608	1646	1610
$\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$	1245	1250	1340	1322	1256	1300
δOH	1414	1422	1060	1062	1420	1074
$\delta_{\text{s}} \text{NO}_2$	958	955	955	950	958	956
ρNO_2	772	780	774	785	773	773
$\nu\text{N(OH)}$	708	708	703	704	722	710
$\delta\text{OH(OH)}$	-	640	-	608	707	703
γOH	740	-	530	-	737	521

RESULTATS ET DISCUSSION

Sur la figure 5 sont représentés les spectres i.r. et Raman de HNO_3 et DNO_3 à -180°C .

Il convient de signaler que le massif qui s'étend de 3500 à 2500 cm^{-1} et centré vers 3050 cm^{-1} dans le spectre i.r. de HNO_3 permet d'affirmer qu'il y a liaison hydrogène et que cette liaison hydrogène est proche de celle qui intervient pour l'acide acétique où la bande νOH s'étend sur 1000 cm^{-1} et est centrée également vers 3000 cm^{-1} (7).

La similitude des spectres ne se limite pas là, puisque l'on retrouve dans les deux cas, de nombreux sous-maxima.

On constate d'autre part sur le spectre de DNO_3 un affinement des bandes dans ce domaine, en particulier, on note deux bandes fines à 2300 et 2100 cm^{-1} .

Ces ressemblances spectrales permettent d'envisager une analogie structurale entre les deux acides HNO_3 et $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$, ce qui est en accord avec la disposition des molécules dans la structure déterminée par LUZZATI, mais en désaccord

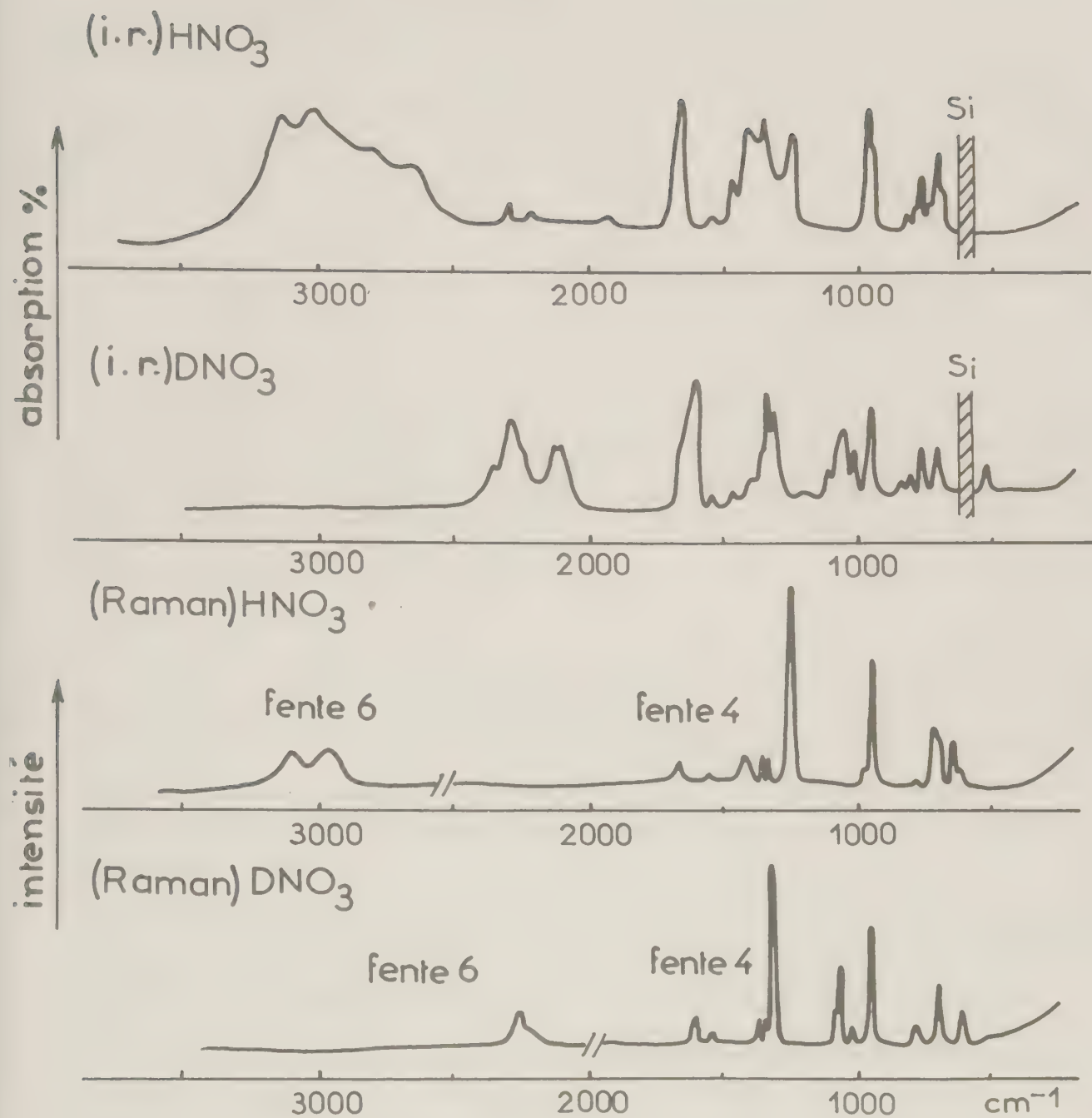
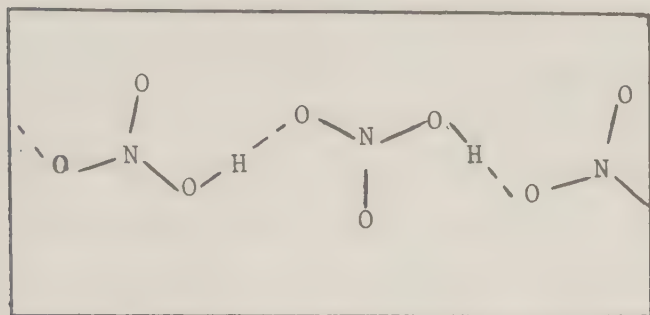
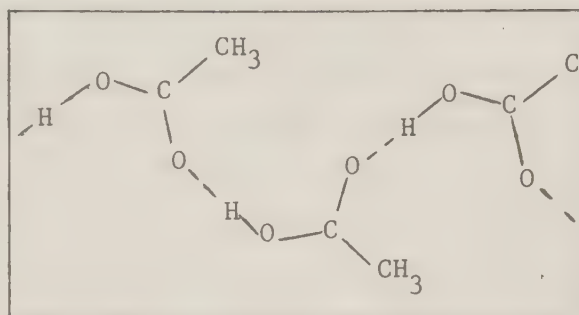


FIG. 5 SPECTRES I.R. ET RAMAN ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1}
DE HNO_3 ET DNO_3 CRISTALLISES

avec les distances oxygène-oxygène avancées par cet auteur, puisque obligatoirement il y a liaison hydrogène.



HNO_3 cristallisé



$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$ cristallisé

L'analyse des spectres ne pourra être menée que de façon limitée car les contradictions relevées plus haut rendent impossible l'appui sur la structure de LUZZATI ; cette étude sera faite cependant en comparaison avec les résultats obtenus par différents auteurs sur les acides carboxyliques et en particulier ceux de NOVAK et HAURIE (34).

Vibration de valence νOH .

Outre la large absorption entre 3500 et 2500 cm^{-1} , on remarque sur le spectre i.r. de HNO_3 cristallisé la présence à 3030 et 3150 cm^{-1} de deux bandes (2980 et 3000 cm^{-1} en Raman) dont l'interprétation peut paraître délicate. Cependant, apparaissent dans le spectre i.r. de DNO_3 également deux bandes à 2300 et 2120 cm^{-1} ; la deuxième bande correspond comme on le verra à $2\delta\text{OD}$ et la première à νOD .

On peut logiquement admettre que dans le cas de HNO_3 il y ait une résonance de Fermi entre νOH et une combinaison ($\nu_{\text{as}}\text{NO}_2 + \delta\text{OH}$) à $1663 + 1414 = 3077\text{ cm}^{-1}$ et éclatement des deux bandes à 3150 et 3030 cm^{-1} .

On peut expliquer d'autre part les épaulements observés à 2800 et 2620 cm^{-1} dans le massif νOH par l'apparition de $2\delta\text{OH}$ et $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2 + \delta_{\text{s}}\text{NO}_2$.

Vibrations de déformations δOH et γOH .

Sur le spectre i.r. de HNO_3 cristallisé, apparaît à 1414 cm^{-1} , une bande d'intensité moyenne ; sur le spectre Raman, cette bande est localisée à 1422 cm^{-1} et son intensité y est plus faible ; pour DNO_3 , cette bande glisse à 1060 cm^{-1} , on doit donc l'attribuer à la vibration de déformation dans le plan δOH avec un rapport isotopique convenable de $1,34$. Signalons que HISATSUNE localise cette vibration à 1420 et 1074 cm^{-1} dans les spectres i.r. de HNO_3 et DNO_3 .

cristallisés.

La vibration de déformation hors du plan γOH ne peut être localisée que dans le spectre i.r. du cristal ; en effet, sur celui de HNO_3 apparaît une bande plus intense à 740 cm^{-1} qui n'existe pas dans le spectre de DNO_3 mais où l'on retrouve par ailleurs une nouvelle bande à 530 cm^{-1} , le rapport isotopique étant de 1,39, il est logique d'attribuer ces bandes à γOH et γOD .

Vibrations de la liaison N(OH).

La vibration de valence $\nu\text{N(OH)}$ est localisée à 708 cm^{-1} en i.r. et Raman pour HNO_3 cristallisé ; dans le cas de DNO_3 , on observe un léger glissement de cette fréquence jusqu'à 703 cm^{-1} . En fait, ce glissement isotopique ($\rho = 1,007$) est légèrement inférieur au glissement théorique attendu ($\rho = 1,024$). Ceci est certainement dû à un couplage entre $\nu\text{N(OH)}$ et $\delta\text{ON(OH)}$.

HISATSUNE localise cette vibration à 722 cm^{-1} dans le spectre i.r. de HNO_3 . En fait, on note l'absence totale de bande à cette fréquence sur les spectres i.r. et Raman de ce travail.

La vibration de déformation $\delta\text{ON(OH)}$ apparaît à 640 cm^{-1} dans le spectre Raman de HNO_3 ; dans le cas de DNO_3 , la raie correspondante glisse à 608 cm^{-1} avec un rapport isotopique de 1,05. Il faut signaler que HISATSUNE la localise à 707 cm^{-1} , fréquence qui est attribuée ici à la vibration $\nu\text{N(OH)}$.

Vibrations du groupement NO_2 .

La vibration de valence symétrique $\nu_s\text{NO}_2$ est localisée sans ambiguïté à 1245 et 1340 cm^{-1} sur les spectres i.r. de HNO_3 et DNO_3 cristallisés. La bande correspondante dans le liquide est entièrement polarisée en Raman. La fréquence de $\nu_s\text{NO}_2$ beaucoup plus basse pour HNO_3 semble indiquer un couplage important de cette vibration avec la vibration δOH localisée précédemment à 1414 cm^{-1} .

La valence antisymétrique $\nu_{as}\text{NO}_2$ est localisée à 1663 et 1600 cm^{-1} sur les spectres i.r. de HNO_3 et DNO_3 . On observe comme pour $\nu_s\text{NO}_2$ une différence de fréquence non négligeable entre DNO_3 et HNO_3 imputable non seulement à un effet isotopique sur NOH mais également à un couplage possible avec δOH .

La déformation symétrique $\delta_s\text{NO}_2$ est reconnue sans aucun doute possible à 958 et 955 cm^{-1} dans les spectres i.r. de HNO_3 et DNO_3 , la bande correspondante dans le liquide est entièrement polarisée en Raman.

Le balancement hors du plan ρNO_2 est localisé à 772 et 774 cm^{-1} dans les spectres i.r. de HNO_3 et DNO_3 , la raie Raman correspondante apparaît très faiblement.

Harmoniques et combinaisons.

Outre les bandes décrites ci-dessus et correspondant à des vibrations fondamentales, apparaissent d'autres bandes que l'on doit attribuer soit à des harmoniques, soit à des combinaisons.

Dans le spectre i.r. de HNO_3 on a montré précédemment que le découpage de la bande νOH en sous-maxima et en épaulements était dû à la présence, d'une part, des combinaisons $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2 + \delta\text{OH}$ à 3077 cm^{-1} et $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2 + \delta_{\text{s}}\text{NO}_2$ à 2620 cm^{-1} , d'autre part, de l'harmonique $2\delta\text{OH}$ à 2800 cm^{-1} . Les deux bandes très faibles observées à 2300 et 2220 cm^{-1} sont attribuées aux combinaisons $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2 + \delta\text{ON}(\text{OH})$ et $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2 + \rho\text{NO}_2$.

La bande très faible à 1920 cm^{-1} est attribuée à l'harmonique $2\delta_{\text{s}}\text{NO}_2$, alors que la bande à 1480 cm^{-1} est reconnue comme étant la combinaison $\nu\text{N}(\text{OH}) + \rho\text{NO}_2$ et celle à 1550 cm^{-1} , l'harmonique $2\delta\text{OH}$.

La bande à 1342 cm^{-1} peut être attribuée à la combinaison $\nu\text{N}(\text{OH}) + \delta\text{ON}(\text{OH})$.

Dans le spectre i.r. de DNO_3 cristallisé, on retrouve l'harmonique $2\gamma\text{OD}$ à 1020 cm^{-1} , la combinaison $\nu\text{N}(\text{OD}) + \delta\text{ON}(\text{OD})$ à 1318 cm^{-1} , également l'harmonique $2\rho\text{NO}_2$ à 1550 cm^{-1} ; enfin, à proximité de la bande νOD à 2300 cm^{-1} , l'harmonique $2\delta\text{OD}$ est observée à 2100 cm^{-1} .

COMPARAISON DES SPECTRES DE L'ACIDE NITRIQUE DANS LES TROIS ETATS

Confirmation de l'existence de liaisons hydrogène dans les états condensés

Les fréquences des vibrations fondamentales de HNO_3 dans les états gazeux, liquide et solide, sont données dans le tableau III, les fréquences relatives à l'état gazeux sont celles mesurées par HISATSUNE (18).

On note tout d'abord des évolutions progressives des vibrations relatives au groupe OH lorsqu'on passe de l'état gazeux à l'état solide, en particulier νOH glisse de 3550 à 3100 cm^{-1} ($\Delta\nu = 450\text{ cm}^{-1}$) entre les deux états alors que simultanément les fréquences des vibrations de déformations δOH et γOH augmentent respectivement de 84 et 284 cm^{-1} . Une augmentation de la fréquence de $\delta\text{ON}(\text{OH})$ de l'ordre de 59 cm^{-1} est également observée entre l'état gazeux et l'état cristallin.

TABLEAU III
Vibrations fondamentales de HNO_3 dans les trois états

Modes	HNO_3 gazeux	HNO_3 liquide		HNO_3 cristallisé	
	(HISATSUNE)	Ce travail		Ce travail	
	i.r.	i.r.	R	i.r.	R
νOH	3550	3300	3300	3140 3030	3100 2980
$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$	1708	1680	1685	1663	1667
$\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$	1324	1305	1300	1245	1250
δOH	1330	1380	1400	1414	1422
$\delta_{\text{s}} \text{NO}_2$	878	928	936	958	955
ρNO_2	762	770	-	772	780
$\nu\text{N}(\text{OH})$	646	682	680	708	708
$\delta\text{ON}(\text{OH})$	579	620	616	638	640
γOH	456	-	-	740	-

Ces évolutions ne peuvent que confirmer l'existence, dans les états condensés de HNO_3 , de liaisons hydrogène moyennement fortes.

Corrélativement, des évolutions des fréquences des vibrations du groupement NO_2 sont observées entre les deux états ; on relève effectivement un abaissement progressif des vibrations de valence du groupement NO_2 ($\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ glisse de 1708 à 1663 cm^{-1} et $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$ de 1324 à 1245 cm^{-1}). Simultanément, sont observées des élévations de fréquences des déformations $\delta_{\text{s}} \text{NO}_2$ et ρNO_2 de l'ordre de 80 et 10 cm^{-1} entre le gaz et le cristal.

CONCLUSION

Des liaisons hydrogène existent donc sans aucun doute possible dans HNO_3 cristallisé, ces liaisons interviennent entre les groupes hydroxyles et les groupements NO_2 pour former des chaînes ouvertes, comme dans le cas des acides carboxyliques. En effet, on observe en général, des abaissements de fréquence des vibrations de valence, à l'exception toutefois de la vibration $\nu\text{N}(\text{OH})$, qui, comme la vibration νCO dans l'acide acétique (34), glisse vers les hautes fréquences ; en fait, la liaison hydrogène doit renforcer la liaison $\text{N}(\text{OH})$.

Cette étude est donc en contradiction partielle avec les conclusions de LUZZATI qui ne décèle pas de liaison hydrogène dans le cristal de HNO_3 .

SOUS-CHAPITRE I Ib

Etude de l'autoassociation de l'acide nitrique
en solvant inerte

ETUDE QUALITATIVE

Attribution de la bande de vibration des OH libres

Les bandes de vibration relatives à la vibration de valence ν_{OH} ont été étudiées à température ambiante par spectroscopie infrarouge pour l'acide absolu ainsi que pour l'acide dissous à diverses concentrations dans le chloroforme et le tétrachlorure de carbone. Les conclusions de cette étude sont rassemblées dans les tableaux suivants.

Acide nitrique absolu.

Le spectre est reproduit sur la figure 6, on peut dans le tableau IV, comparer ces résultats avec ceux de CHEDIN (29) en Raman et KOZLOWSKA (19).

TABLEAU IV

Bandes OH de l'acide nitrique pur.

Auteurs	$\nu_{OH} \text{ cm}^{-1}$			$\nu_1 + \nu_4$
KOZLOWSKA (IR)	3 380	3 330	—	3 011
CHEDIN (R)	3 400	3 347	—	—
Ce travail (IR)	3 410	3 350	3 280	3 015

En plus de la combinaison $\nu_1 + \nu_4$ ($\nu_{as} + \nu_{s NO_2}$), on doit noter deux épaulements sur la bande centrée à 3350 cm^{-1} , les présents résultats sont proches de ceux de CHEDIN.

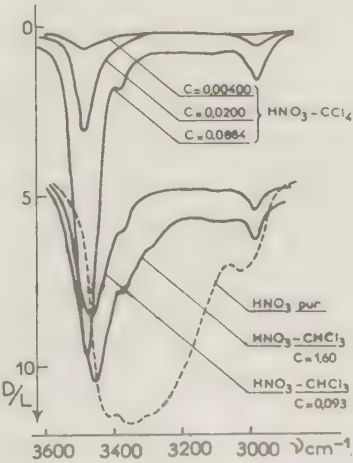


Fig. 6. Bande OH de l'acide anhydre et de ses solutions dans CCl_4 et $CHCl_3$.

Solutions acide nitrique-chloroforme.

Il y a dans ce cas miscibilité réciproque totale, ce qui permet une étude portant sur toute l'étendue des concentrations. Les résultats apparaissent dans la figure 6. On retrouve les trois composantes apparues dans l'acide pur pour $C = 1,6$ mole/l, il n'y en a plus que deux à $C = 0,093$; à dilution croissante, la bande à 3280 cm^{-1} est de moins en moins intense et décroît au profit de la bande à 3410 cm^{-1} , simultanément le maximum des bandes se déplace vers les fréquences les plus élevées, cependant que la bande à 3410 cm^{-1} glisse à 3455 cm^{-1} pour $C = 1,6$ mole/l, puis à 3460 cm^{-1} à très haute dilution.

Solutions acide nitrique-tétrachlorure de carbone.

A 25°C , les limites de solubilité réciproque sont respectivement 9,5 et 95 (HNO_3 % mole), seul le domaine des faibles concentrations en acide nitrique a été étudié.

A $C = 0,0884$ mole/l, la bande de fréquence la plus basse a disparu alors que la bande à 3350 cm^{-1} glisse à 3370 cm^{-1} puis disparaît vers $C = 0,020$ mole/l ; seule subsiste alors la bande de fréquence la plus élevée qui glisse de 3410 à 3484 cm^{-1} (tableau V).

INTERPRETATION QUALITATIVE

Part prépondérante du monomère dans la bande de plus haute énergie

L'étude cryoscopique qui est développée plus loin révèle la présence unique de monomère à dilution infinie dans le tétrachlorure de carbone. Le degré d'association n'atteint pas 1,5 pour $C = 0,15$ mole/l, autrement dit, dans le domaine étudié du système $\text{HNO}_3\text{-CCl}_4$, le monomère est encore prépondérant. Il ne fait alors aucun doute que la bande qui glisse de 3410 cm^{-1} dans l'acide pur à 3460 cm^{-1} dans le chloroforme et à 3484 cm^{-1} dans le tétrachlorure de carbone à dilution infinie, est due, pour sa plus grande part au monomère.

TABLEAU V

Glissement des bandes ν_{OH} par dilution de HNO_3 .

État	$\nu_{\text{OH}}\text{ cm}^{-1}$			$\nu_1 + \nu_4$
HNO_3 liquide	3 410	3 350	3 280	3 015
$\text{HNO}_3\text{ — CHCl}_3$	3 455	3 360	3 289	2 980
$C = 1,6$ mole/l				
$\text{HNO}_3\text{ — CCl}_4$	3 482	3 370	—	2 975
$C = 0,0884$ mole/l				
$\text{HNO}_3\text{ — CCl}_4$	3 484	—	—	2 973
$C = 0,020$ mole/l				

On peut avoir une deuxième justification de cette attribution en se référant à l'acide perchlorique que PAVIA (17) a démontré être monomère aussi bien à l'état de liquide pur qu'en solution dans CHCl_3 et CCl_4 .

Le tableau VI permet la comparaison de la bande "monomère" de HNO_3 , à la bande ν_{OH} unique de HClO_4 .

PAVIA a montré que le glissement de la fréquence de vibration du vibreur OH de HClO_4 dépendait essentiellement de la constante diélectrique du milieu et a indiqué que celle-ci devait être inférieure à 40 pour HClO_4 pur. On constate que les deux bandes évoluent de la même façon en restant voisines et aussi que le glissement $\nu_{\text{g}} - \nu_{\text{CCl}_4} = 76 \text{ cm}^{-1}$ est beaucoup trop faible pour pouvoir être attribué à la formation d'une liaison hydrogène.

TABLEAU VI

Comparaison des ν_{OH} des acides nitrique et perchlorique.

État	$\nu_{\text{OH}} \text{ cm}^{-1}$				ϵ Liquide
	Gaz	Liquide	CHCl_3	CCl_4	
HClO_4	3 560	3 390	3 419	3 440	≤ 40
HNO_3	3 560	3 410	3 460	3 484	50

Une troisième justification peut être trouvée dans l'étude de l'anharmonicité de la vibration ν_{OH} selon SANDORFY (35). Nous avons trouvé expérimentalement les fréquences suivantes de vibration du vibreur de plus haute énergie (tableau VII).

TABLEAU VII

Harmoniques de la bande OH.

	ν_{OH}	$2\nu_{\text{OH}}$	$3\nu_{\text{OH}}$
HNO_3 pur	3 410	6 734	9 823
CCl_4	3 484	6 840	10 020

Or, SANDORFY utilise pour vérifier l'absence de liaison hydrogène, le critère d'égalité de la constante d'anharmonicité X calculée en utilisant deux quelconques des trois fréquences, c'est-à-dire qu'il écrit :

$$X_{12} = X_{23} = X_{13}$$

avec

$$X_{12} = \nu_{01} - \frac{1}{2} \nu_{02} ; \quad X_{23} = \frac{1}{2} \nu_{02} - \frac{1}{3} \nu_{03} ;$$

$$X_{13} = \frac{1}{2} (\nu_{01} - \frac{1}{3} \nu_{03})$$

Dans le cas présent, on trouve dans le tétrachlorure de carbone :

$$X_{12} = 64 ; \quad X_{23} = 80 ; \quad X_{13} = 72$$

ce qui est considéré comme caractéristique du monomère.

Pour l'acide absolu, par contre :

$$X_{12} = 43 ; \quad X_{23} = 93 ; \quad X_{13} = 68$$

Les écarts sont plus grands, mais n'atteignent cependant pas ceux que l'on rencontre pour les multimères du méthanol :

$$X_{12} = + 156 ; \quad X_{23} = - 70 ; \quad X_{13} = + 50$$

Ceci peut être lié à ce qui suit.

Attribution de la bande de plus haute énergie à l'ensemble des vibrations OH libres.

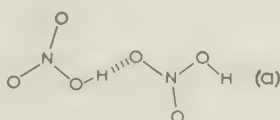
Le vibreur OH du monomère n'est cependant pas le seul à être libre et si l'on admet la présence de polymères ouverts, il faut lui ajouter les vibreurs OH de bout de chaîne tels qu'ils apparaissent par exemple dans le dimère (a).

En fait, JOSIEN, DOS SANTOS et PINEAU (5) considèrent que les bandes de plus haute énergie contiennent à la fois les OH du monomère et les OH libres des dimères et multimères ouverts. Peut-être que ceci explique l'accroissement de l'écart à la règle d'égalité des constantes d'anharmonicité lorsqu'on va vers le liquide pur.

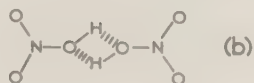
Attribution des autres bandes OH.

Les deux autres bandes sont naturellement dues aux OH des liaisons hydrogène, mais celles ci peuvent être de natures diverses.

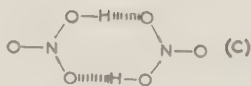
a) Dans les multimères ouverts, on peut distinguer les OH de liaison hydrogène, liés à l'acide terminal présentant un OH libre, des autres.



b) On peut aussi admettre la formation de dimères du type alcool,



c) ou du type carboxylique.



On verra plus loin au cours de l'étude quantitative que seuls se forment des dimères et multimères ouverts. Dans ces conditions, les bandes à 3350 et 3280 cm^{-1} de l'acide pur doivent être attribuées aux deux espèces signalées en (a).

ETUDE QUANTITATIVE

Cryoscopie, vibreur OH

Principe du calcul des degrés d'association.

L'étude simultanée des abaisséments cryoscopiques de point de fusion d'un solvant par addition d'un soluté et de l'intensité de la bande des OH libres de ce soluté apporte des renseignements sur la nature et le degré d'association des multimères d'un composé donnant des liaisons hydrogène. Cela a été montré, en particulier, par DOS SANTOS, PINEAU et coll. (5, 36, 37). Les renseignements fournis sont alors plus sûrs que ceux que donnent séparément ces deux types d'expérience.

La cryoscopie fournit le nombre de particules correspondant au soluté, réellement présentes dans la solution pour autant que l'on adopte pour celle-ci le modèle de la solution idéale associée. En effet :

$$a_s = n_s / (n_p + n_s) \sim 1 - x_p \quad (1)$$

n_s est la molarité du solvant, n_p la molarité du soluté définie par :

$$n_p = \sum_{r=1}^1 n_r \quad (2)$$

et x_p est la fraction molaire totale des polymères :

$$x_p = \sum_{r=1}^1 x_r \quad (3)$$

L'approximation faite est valable compte tenu des incertitudes expérimentales et des dilutions des solutions ainsi que nous avons pu le vérifier en lui substituant une expression plus élaborée.

On peut aussi calculer le degré d'association aux fractions molaires :

$$\chi_p = x / x_p \quad (4)$$

où x est la fraction molaire thermodynamique en soluté.

D'autre part, les activités du solvant sont calculées à partir de la relation classique :

$$\ln a_s = \frac{\Delta H_f^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) + \frac{\Delta C}{2R} \frac{\theta^2}{T_0^2} \quad (5)$$

ΔH_f° (cal/mole) : enthalpie de fusion du solvant à sa température normale de fusion,

T_0 (°K) : température de fusion du solvant,

T (°K) : température de fusion de la solution,

θ : abaissement cryoscopique,

ΔC : différence de chaleur spécifique du solvant entre l'état liquide et l'état solide,

R : constante des gaz parfaits.

Dans le présent travail, on a négligé ΔC après évaluation de son ordre de grandeur.

L'étude de la bande des vibrations OH libres permet de doser les molarités C_{OH}° de ces vibreurs pour chaque concentration de la solution.

On calcule C_{OH}° , la molarité des vibreurs libres, à partir de la mesure de l'absorbance de la bande libre.

La loi de BEER-LAMBERT permet de poser que l'absorbance est proportionnelle à C_{OH}° :

$$D/L = \epsilon_o C_{OH}^\circ \quad (6)$$

ϵ_o est le coefficient d'extinction moléculaire moyen des vibreurs OH libres; lorsque les solutions sont infiniment diluées, $C = C_{OH}^\circ$, la tangente à l'origine à la courbe expérimentale $D/L = f(C)$ permet de déterminer ϵ_o . Pour chaque concentration, on en déduit C_{OH}° :

$$C_{OH}^\circ = (D/L) / \epsilon_o \quad (7)$$

Il est possible de calculer alors χ_{OH} :

$$\chi_{OH} = x/x_{OH}^o \sim C/C_{OH}^o \quad (8)$$

où χ_{OH} est le degré d'association aux polymères ouverts, x_{OH}^o , la fraction molaire en vibreurs libres, C, la molarité du soluté. Cette approximation elle aussi, est convenable aux dilutions étudiées dans ce travail.

Valeur des x_p et x_{OH}^o .

Dans le cas présent, on a mesuré les molarités C_{OH}^o à 23,0 et - 20°C et les abaisséments cryoscopiques entre - 23 et - 25°C (moyenne - 24°C) ; x_p est donc obtenu à - 24°C, les x_{OH}^o des polymères ouverts sont tous calculés aux températures correspondantes. On dispose donc corrélativement des χ_p et χ_{OH} .

Absence des dimères fermés et faible degré d'association de l'acide nitrique.

Naturellement :

$$x_{OH}^o = \sum_{r=1}^{\infty} x_r \quad (9)$$

où x_r est la fraction molaire en multimère d'ordre r, et :

$$x_p = \sum_{r=1}^{\infty} x_r$$

- S'il n'existe que des polymères ouverts,

$$x_{OH}^o = x_p \text{ donc } \chi_p = \chi_{OH}$$

- S'il coexiste des polymères ouverts et fermés,

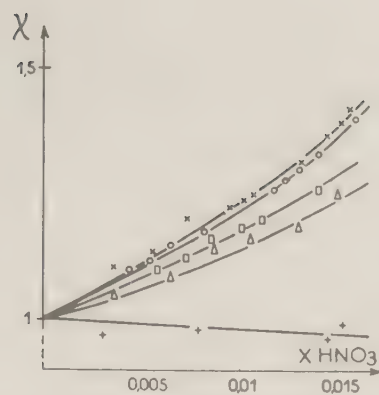
$$x_{OH}^o < x_p \text{ donc } \chi_{OH} > \chi_p$$

Sur la figure 7, sont reproduites différentes courbes $\chi = \chi(x)$, soit : χ_p obtenu par cryoscopie (à une température moyenne voisine de - 24°C), puis les χ_{OH} pour - 20,0 et 23°C.

On a aussi porté χ_p obtenu par PAVIA (17) pour HClO_4 dans le tétrachlorure de carbone.

A la différence de HClO_4 qui est monomère, on constate un certain degré d'association. Il est cependant relativement faible jusqu'à 2 % d'acide nitrique,

χ_p atteint à peine 1,6, ce qui donne une forte proportion de monomère. Ceci est encore plus net à + 23°C pour χ_{OH} qui n'atteint pas 1,3. On peut comparer ceci au cas du triazole dans CCl_4 ($\chi = 2,6$ à la même concentration) et à celui de l'éthyl-3 pentanol-3 très peu associé ($\chi = 1,12$). Autrement dit, *l'acide nitrique est peu associé.*



Comparaison graphique des degrés d'association χ à différentes températures.

Cryoscopie χ_p

IR χ_{OH}

Fig. 7 $\begin{cases} \times \text{HNO}_3 \\ + \text{HClO}_4 \end{cases} - 24^\circ\text{C}$ $\text{HNO}_3 \begin{cases} \circ - 20^\circ\text{C} \\ \square 0^\circ\text{C} \\ \triangle + 23^\circ\text{C} \end{cases}$

Le deuxième fait à noter est la coïncidence pratiquement totale entre χ_p (cryométrie) et χ_{OH} (-20°C). Avec $\chi_p \sim \chi_{OH}$ sur toute l'étendue des concentrations étudiées, on est en droit de dire que l'acide nitrique ne comporte que des polymères ouverts, ce qui est confirmé quantitativement plus loin.

Principe d'une étude générale des constantes d'équilibre de multimérisation (cas des polymères ouverts).

On a appliqué la méthode de calcul de VINOGRADOV (38) qui est la plus générale dans son principe, afin de connaître les ordres de grandeur des constantes d'équilibre, c'est-à-dire de savoir jusqu'à quel point des méthodes en apparence moins rigoureuses pourraient être finalement applicables à une détermination aussi précise des constantes de dimérisation.

Appelons $k_r = x_r / x_1^r$ la constante globale de formation du r mère, x_1 est la fraction molaire de monomère mais x_r peut être différent selon que l'on travaille en cryoscopie ou en bande OH libre. Appelons x_r^o et x_r^f respectivement les fractions molaires en r mère ouvert et fermé. Il y correspond k_r^o et k_r^f avec :

$$k_r = x_r / x_1^r = (x_r^o + x_r^f) / x_1^r = k_r^o + k_r^f \quad (10)$$

Dans le calcul de VINOGRADOV appliqué aux polymères ouverts, en utilisant les x_p et x_{OH}^o , on recherche des développements en série limités de $x_p(x)$ et de $x_{OH}^o(x)$ dont les coefficients sont des fonctions déterminées des différentes constantes globales et l'on compare ces coefficients analytiques aux

coefficients numériques des courbes $x_p(x)$ et $x_{OH}^o(x)$ obtenues par lissage des résultats expérimentaux, ceci permet d'obtenir ces constantes globales, elles sont obtenues par élimination de x_1 entre :

$$x = x_1 + \sum_{r=2}^n r k_r x_1^r \quad \text{et} \quad x_p = x_1 + \sum_{r=2}^n k_r x_1^r \quad (11)$$

avec

$$k_r = k_r^o + k_r^f \quad (12)$$

Celle de x_{OH}^o est obtenue à partir de :

$$x = x_1 + \sum_{r=2}^n r (k_r^o + k_r^f) x_1^r$$

et

$$x_{OH}^o = x_1 + \sum_{r=2}^n k_r^o x_1^r \quad (13)$$

par la méthode d'inversion des puissances décrite par exemple par GOURSAT (39).

Quoique le problème soit ainsi résolu en théorie, il n'en reste pas moins qu'il est soumis à une importante restriction expérimentale. En effet, l'inclusion des constantes d'équilibre k_2 et k_3 (o et f) à elle seule nécessite l'utilisation de polynômes $x_p(x)$ et $x_{OH}^o(x)$ de degré 9, ce que la qualité générale des expériences rend tout à fait illusoire et l'on est amené à se contenter pour évaluer les constantes, des coefficients numériques correspondants à une courbe de degré 3 seule permise par lissage.

La méthode de VINOGRADOV conserve cependant l'avantage d'être parfaitement homogène et de permettre ici, une évaluation de k_3 .

Application de la méthode de VINOGRADOV.

Ordres de grandeur des constantes d'équilibre.

Le tableau VIII résume les résultats obtenus. Le fait le plus évident qui y apparaît est l'identité pratiquement obtenue de $k_2^o + k_2^f$ en cryoscopie et de $k_2^o + 2 k_2^f$ en i.r. à -20°C . Il est renforcé par l'identité des k_3 . De ce fait, k_2^f est nul et l'on retrouve la conclusion tirée de l'étude de χ_p et χ_{OH} .

L'acide nitrique ne forme donc que des polymères ouverts.

Par ailleurs, la constante globale de dimérisation k_2^o est faible et celle du trimère est de l'ordre de grandeur du carré de k_2^o , ce qui est souvent attendu. Cependant, la variation considérable de k_3^o avec la température n'a que

TABLEAU VIII

Constantes globales de multimérisation. Méthode de VINOGRADOV.

Constantes	Méthodes	Température °C
$k_3^o + k_3^f = 18,6$	cryoscopie	- 24
$k_3^o + 2k_3^f = 18,4$	IR	- 20
$k_3^o + 2k_3^f = 14,5$	IR	+ 23
$k_3 = 1\ 100$	cryoscopie	- 24
$k_3 = 1\ 000$	IR	- 20
$k_3 = 250$	IR	+ 23

peu de rapport avec la variation faible de k_2^o et il y a certainement là une manifestation de la mauvaise qualité des lissages pour l'usage que l'on doit en faire dans la méthode de VINOGRADOV. Il faut noter que les fractions molaires utilisées vont de 0 à 0,015 alors que la plupart des auteurs atteignent 0,05 à 0,1.

Ceci conduit à utiliser une méthode théoriquement moins exacte, mais pratiquement plus apte à une étude critique.

Application de la méthode généralisée de BUCHOWSKI (40, 41).

Résultats définitifs.

Si l'on considère cette fois les constantes successives d'association $\beta_r = x_r/(x_{r-1} \cdot x_1)$ avec $\beta_2 = k_2, \beta_3 = k_3/k_2$, etc..., et mettant à part $\beta_2 = k_2$, on pose $\beta_3 = \beta_4 = \dots = \beta_r (= \beta)$. On aboutit pour des polynômes ouverts, à l'expression :

$$y = \frac{2x_p - x}{\sqrt{x - x_p}} = \frac{1}{\sqrt{\beta_2}} - \frac{\beta}{\sqrt{\beta_2}} x_p \tag{14}$$

où x_{OH}^o peut d'ailleurs remplacer x_p . L'ordonnée à l'origine en est $y = 1/\sqrt{\beta_2}$ et la pente $\beta / \sqrt{\beta_2}$. Les résultats obtenus (fig.8) montrent que les points $y = f(x_p)$ calculés par le deuxième membre de (14) sont relativement dispersés. Il semble difficile a priori d'en tirer un parti quantitatif.

La situation devient cependant plus claire en écrivant que l'erreur commise sur x_p entraîne sur y l'erreur :

$$\Delta \frac{2x_p - x}{\sqrt{x - x_p}} = \frac{3x - 2x_p}{2(x - x_p)^{3/2}} \Delta x_p$$

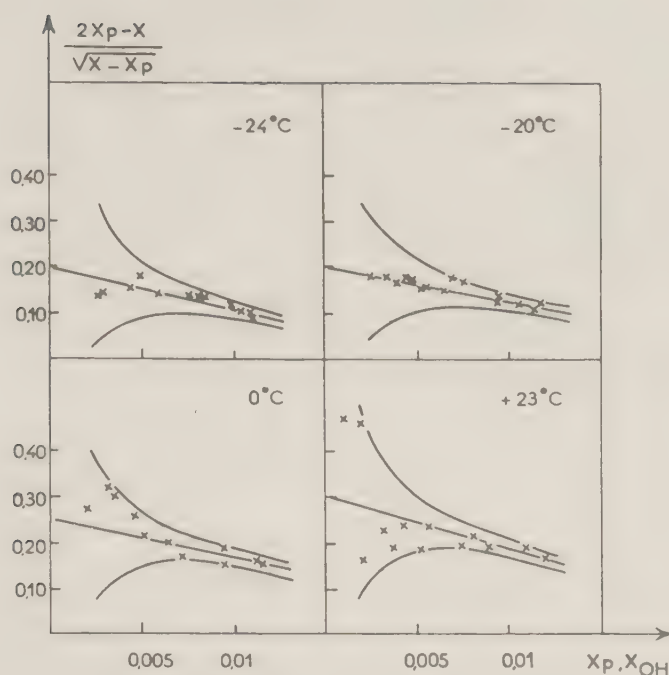


Fig. 8 Détermination graphique des constantes d'autoassociation β_3 et $\beta_3 = K_3/K_2$.
(Droites interpolées et domaine d'erreur pour $\Delta x_p = 2 \times 10^{-4}$.)

Celle-ci reportée sur les points permet de comprendre les raisons de leur dispersion croissante lorsque $x_p \rightarrow 0$. Les interpolations deviennent possibles.

Les droites choisies sont indiquées, on a rassemblé les conclusions dans le tableau IX.

Les ΔG_2 et ΔS_2 sont relatifs au dimère, les ΔS_2 ont été re-calculés à partir du choix de $\Delta H_{273^\circ K}$ obtenu en portant $\log k_2$ en fonction de $1/T$.

Il est clair que la dispersion relative des points due à la dilution des solutions interdit de tirer des conclusions trop quantitatives de ces résultats. Il n'en reste pas moins que l'évolution de l'ordonnée à l'origine de -24 à $+23^\circ C$ est très nette et que les pentes des droites donnent bien un ordre de grandeur acceptable de $\beta_3 = \beta$.

On note que les résultats obtenus par la méthode de VINOGRADOV sont semi quantitativement confirmés et que le tableau IX est plus cohérent que le précédent.

TABLEAU IX

Constantes d'après la relation de BUCHOWSKI.

$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	$k_2 = \beta_2$	β	ΔG_2	ΔS_2
23	11	38	— 1 413	— 4,48
0	16	33,2	— 1 501	— 4,54
— 20	25	35	— 1 616	— 4,44
— 24	27	43,5	— 1 621	— 4,49

$$\Delta H_{273}^{\circ}\text{K} = -2,7 \pm 0,8 \text{ kcal/mole};$$

$$\Delta S_{273}^{\circ}\text{K} = -5 \pm 3 \text{ cal/mole/deg.}$$

DISCUSSION ET CONCLUSION

En résumé, l'étude spectroscopique qualitative a permis de mettre en évidence l'existence du monomère, ce qui est confirmé par la cryoscopie limite. Ceci montre que l'interprétation de KOZLOWSKA était erronée.

Une exploitation des mesures quantitatives cryoscopiques et spectroscopiques par la méthode de VINOGRADOV montre ensuite qu'à la limite de précision de cette méthode et des mesures, il n'existe en solution que du monomère et des dimères ouverts, ce qui est en désaccord avec les conclusions de KOZLOWSKA mais permet de rapprocher HNO_3 dans un solvant inerte de HNO_3 cristallisé. Par ailleurs, l'association est relativement faible et le taux de polymères supérieurs croît moins que dans la plupart des liquides associés par liaison hydrogène. Les constantes d'équilibre de formation des dimères varient de 27 à 11 entre - 24 et + 23°C lorsqu'on les détermine par extrapolation, ce qui est ici une méthode meilleure que celle de VINOGRADOV ; elles conduisent à une enthalpie de dimérisation de -2,7 kcal/mole . Un histogramme donné par PIMENTEL (1) montre que la proportion de composés donnant des liaisons hydrogène aussi peu énergétiques est relativement faible, mais la liaison hydrogène relativement longue que l'on trouve dans l'état solide semble en accord avec cette conclusion.

Cependant l'entropie résultante :

$$\Delta S \sim -5 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{deg}^{-1},$$

de l'ordre de celle du méthylacétate d'orthochlorophénol dans l'heptane normal (-3,5) est réellement faible. Le seul argument favorable est que le point (ΔH , ΔS) se place convenablement sur la droite moyenne $\Delta H = f(\Delta S)$ pour les

acides en solution, donnée par PIMENTEL :

$$\Delta H \text{ (kcal/mole)} = 0,28 (-\Delta S) + 0,98$$

En résumé, l'acide nitrique, associé en oligomères ouverts avec un faible taux d'association, donne des liaisons hydrogène qui, énergétiquement, se classent parmi les plus faibles.

Le nitrométhane est une base très faible ($pK_{H_2O} = -12$), de constante diélectrique relativement élevée ($\epsilon = 35,9$ à $30^\circ C$).

Cette molécule a fait l'objet de nombreux travaux appuyés sur des méthodes d'analyse fort différentes (spectroscopie i.r. et u.v., calorimétrie, cryoscopie, électrochimie, etc...).

Les spectres i.r. du nitrométhane gazeux et liquide ont été étudiés par WELLS et WILSON (42), ceux du nitrométhane trideutéié par WILSON (43). SMITH, PAN et NIELSEN repriront ces spectres et étudièrent en outre le spectre Raman du liquide (20). Plus récemment SAUSSEN-JACOB, VINCENT-GEISSE, BEAULIEU et TSAKIRIS (44) ont étudié la rotation plus ou moins libre de CH_3 dans la molécule à l'état liquide, tandis que VERDERAME, LANNON, HARRIS, THOMAS et LUCIA (21) enregistraient le spectre i.r. du nitrométhane normal et trideutéié en matrice d'azote solide.

Certains auteurs ont conclu que le nitrométhane était autoassocié à l'état liquide et en solution, non pas par liaison hydrogène, mais par interactions plus faibles de type dipôle-dipôle. A ce sujet, il faut signaler les travaux de DE MAINE et coll. (22,45) en spectroscopie u.v. et i.r. et ceux de VERDERAME et coll. (21) qui mettent en évidence, par spectroscopie i.r., la présence de monomère et dimère dans la matrice N_2 .

Cependant, FARMER et KIM (46) ont récemment étudié la cryoscopie de CH_3NO_2 dans CCl_4 et C_6H_6 , ils concluent à la non autoassociation de CH_3NO_2 .

Il a paru intéressant de reprendre les spectres i.r. et Raman de référence de CH_3NO_2 et CD_3NO_2 , en particulier les spectres i.r. du cristal ; les interprétations sont peu différentes de celles des auteurs précédents à quelques points près qui vont être précisés.

D'autre part, on revient sur le problème jusqu'ici très controversé de l'autoassociation de CH_3NO_2 .

SOUS-CHAPITRE IIIa

Spectroscopie du nitrométhane
normal et trideutétié

RESULTATS ANTERIEURS

WELLS et WILSON (42) ont obtenu les spectres i.r. de MeNO_2 gazeux et liquide et proposé des attributions pour les fréquences fondamentales. WILSON (43) les a confirmées en étudiant le nitrométhane trideutétié, enfin, SMITH, PAN et NIELSEN (20) n'ont pu en modifier que les deux rotations B_1 et B_2 du groupement méthyle. On est donc en droit de penser que le problème de ces spectres est résolu pour les états gazeux et liquide. On doit signaler que leurs études ont été faites en considérant que la symétrie du nitrométhane est approximativement celle de $\text{C} - \text{NO}_2$, c'est-à-dire C_{2v} .

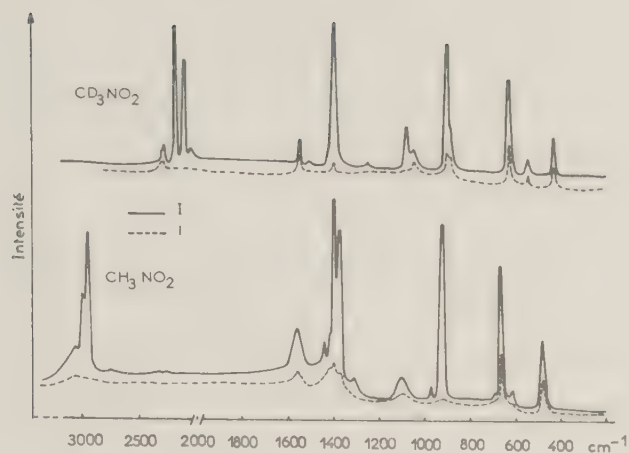
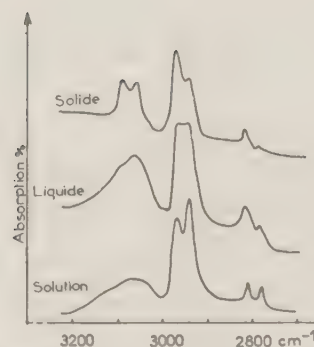
Plus récemment, JONES et SHEPPARD (47), SAUSSEN-JACOB, VINCENT-GEISSE, BEAULIEU-TSAKIRIS (44) ont repris l'étude de la rotation plus ou moins libre de CH_3 par rapport au groupe NO_2 et ont conclu à une symétrie C_{3v} dans la nomenclature de LONGUET-HIGGINS (48) tandis que le squelette conserve une symétrie C_{2v} . Il semble plus logique d'envisager pour cette molécule dans les états condensés une symétrie C_s , comme l'a montré, d'ailleurs, théoriquement, BRIBES (49).

Dans ce travail, seuls quelques points de détail seront précisés à partir des spectres Raman dans l'état liquide et solide de CH_3NO_2 et CD_3NO_2 . En outre, en Raman, la comparaison des spectres en I et i a aidé à la compréhension des données.

RESULTATS GENERAUX

Raman.

Les spectres Raman du nitrométhane et du trideutéronitrométhane dans l'état liquide en I et i, sont représentés sur la figure 9.

Fig. 9 Spectres RAMAN de CH_3NO_2 et CD_3NO_2 .Fig. 10 Évolution des bandes νCH_3 de CH_3NO_2 en fonction de l'état physique.

La résolution à plus ou moins 1 cm^{-1} permettra de mieux calculer les rapports isotopiques. Les fréquences expérimentales sont pratiquement les mêmes que celles de SMITH, PAN et NIELSEN ; apparaissent en plus, cependant, une raie totalement polarisée à 2995 cm^{-1} et une partiellement dépolarisée à 1412 cm^{-1} .

Infrarouge.

Les spectres i.r. de CH_3NO_2 et du produit totalement deutérié ont été redéterminés dans l'état liquide, mais ont été repris de même les spectres de ces composés dans l'état solide et en solutions diluées dans le tétrachlorure de carbone. A quelques points près qui vont justement être discutés plus loin, les spectres du liquide et du gaz sont identiques à ceux de WILSON et SMITH, PAN et NIELSEN, ils ne sont donc pas reproduits. Les résultats et les attributions des fondamentales sont reproduits dans le tableau X.

L'un des faits les plus surprenants est la quasi-identité (à la précision près du spectrographe) des spectres du liquide et du solide, ce qui indique qu'il n'y a pas de changement fondamental de structure pour la molécule lorsqu'elle passe d'un état à l'autre.

TABLEAU X

Fréquences fondamentales de CH_3NO_2 et CD_3NO_2 en i.r.

Espèces de vibration	Modes de vibration	CH_3NO_2 solide	CD_3NO_2 solide
A'	valence sym. CH_3	2970 2940	2200
	défor. sym. CH_3	1377	1080
	valence sym. NO_2	1404	1393
	défor. sym. NO_2	665	630
	valence CN	920	880
	valence antisym. CH_3	3095 3060	2295
	déform. antisym. CH_3	1413	1020
	rotation // CH_3	1095	895
	valence antisym. NO_2	1561	1544
	rotation plane NO_2	485	435
	valence antisym. CH_3	3095 3060	2295
	déform. antisym. CH_3	1439	1030
	rotation $\perp$ CH_3	1110	935
	balancement NO_2	610	545
A''	torsion autour de CN	-	-

DISCUSSION

Vibration de valence symétrique de NO_2 .

Quand on compare les spectres Raman de CH_3NO_2 et CD_3NO_2 , on remarque qu'à 1395 cm^{-1} , il existe sur les deux spectres une raie fine et totalement polarisée qu'il est logique d'attribuer à $\nu_s\text{NO}_2$. Naturellement, ceci conduit à attribuer à $\delta_s\text{CH}_3$ la raie totalement polarisée à 1379 cm^{-1} ; dans CD_3NO_2 , elle apparaît à 1080 cm^{-1} , ceci confirme l'attribution de SOUSSEN-JACOB, VINCENT-GEISSE, BEAULIEU et TSAKIRIS.

Vibrations de valence symétriques et vibrations de déformations de CH_3 et CD_3 .

La différence la plus importante avec les travaux antérieurs réside dans le comportement de la vibration de valence symétrique du groupement méthyle.

En effet, si la bande à 2200 cm^{-1} ($\nu_s\text{CD}_3$) est simple, la bande correspondante ($\nu_s\text{CH}_3$) est dédoublée, sensiblement 2970 et 2940 cm^{-1} en i.r. dans les états solide, liquide et en solution diluée ; la présence de ce dédoublement ailleurs que dans l'état solide, interdit de penser à un effet de site dans le cristal, on peut alors penser à la présence simultanée d'harmoniques ou de combinaisons, comme l'ont indiqué JONES et SHEPPARD (47).

Rappelons qu'en Raman, les raies à 2960 et 2995 cm^{-1} sont totalement polarisées alors que celle à 3050 cm^{-1} est dépolarisée, ce qui rend difficile l'attribution de la raie à 2995 cm^{-1} à une levée de dégénérescence de la raie à 3050 cm^{-1} .

Sur la figure 10, on suit l'évolution de ce doublet en fonction de l'état physique.

La bande de plus haute fréquence (2970 cm^{-1}) croît au détriment de la bande à 2940 cm^{-1} dans le sens solution diluée $\rightarrow$ solide. Un examen plus approfondi des spectres révèle alors l'évolution moins importante des déformations δCH_3 , il en est rendu dans le tableau XI.

TABLEAU XI

Évolution des bandes de déformation δCH_3 (δ_s , δ_a et δ'_s).

δCH_3 cm^{-1}	Solide	Liquide	Solution dans CCl_4
δ_s	1 377	1 372	1 367
δ'_s	1 413	1 406	1 396
δ_a	1 439	1 418	1 416

L'ensemble des observations ne permet pas de retrouver pour le liquide, comme SMITH, PAN et NIELSEN, $\delta_{as}\text{CH}_3$ d'espèce A'' vers 1480 cm^{-1} , alors qu'il est possible d'attribuer le doublet observé en Raman à 1412 et 1436 cm^{-1} aux deux vibrations $\delta_{as}\text{CH}_3$ d'espèce A' et A'' , δ'_s et δ_a , dans

l'état liquide.

Si l'éclatement de la vibration doublement dégénérée $\delta_{as} CH_3$ est très net en Raman, ce n'est pas le cas en infrarouge, en particulier, l'évolution dans les trois états de la déformation $\delta_{as} CH_3$ (δ'_s) est moins nette du fait que cette vibration est très difficilement séparable de la vibration $\nu_s NO_2$.

Il faut noter que pour $CH_3 NO_2$, les déformations δ'_s et δ_a sont de plus haute énergie que la déformation symétrique δ_s d'espèce A'.

Dans le cas de $CD_3 NO_2$, en accord avec WILSON (43), on est conduit à admettre que la vibration $\delta_s CD_3$ apparaît à 1080 cm^{-1} dans le liquide, en outre dans ce travail, il a été possible de séparer dans les états liquide et solide, la vibration $\delta'_s CD_3$ à 1020 cm^{-1} de la vibration $\delta_a CD_3$ à 1030 cm^{-1} alors que WILSON ne les différencie pas.

On peut maintenant rendre compte du dédoublement à 2970 et 1940 cm^{-1} de la bande $\nu_s CH_3$ qui serait dû effectivement à une résonance de Fermi, mais il n'est pas raisonnable d'admettre les mêmes hypothèses que JONES et SHEPPARD (47) qui font intervenir des combinaisons entre vibrations d'espèce différente ; on peut penser qu'une résonance de Fermi intervient entre la fondamentale $\nu_s CH_3$ et la combinaison $\nu_{as} NO_2 + \delta'_s CH_3$, en effet dans l'état liquide, celle-ci est attendue à 2967 cm^{-1} , ce qui est assez compatible avec l'existence du doublet à 2970 et 2940 cm^{-1} . Pour $CH_3 NO_2$ dans l'état solide, on note dans le tableau XI que la fréquence $\delta'_s CH_3$ augmente, la combinaison se déplace dans le même sens, ce qui provoque la croissance de la bande à 2970 cm^{-1} ; on voit nettement sur la figure 10 que c'est l'inverse qui se produit dans le cas de solutions diluées dans CCl_4 .

Dans le cas de $CD_3 NO_2$, on doit rejeter un tel processus, on ne peut plus envisager de résonance de Fermi entre $\nu_s CD_3$ et une harmonique d'une des vibrations δCD_3 , leurs fréquences correspondantes étant trop faibles.

Avant de terminer ce paragraphe, il convient de discuter des différences dans les rapports isotopiques pour δCH_3 , ce qui conduit à penser que des couplages interviennent.

Dans le tableau XII sont reportés les attributions et les rapports isotopiques correspondants.

Dans le cas de $CD_3 NO_2$, les déformations antisymétriques $\delta_{as} CD_3$ seraient couplées avec les rotations parallèle et perpendiculaire respectivement de même espèce, ρCD_3 , ceci aurait pour effet d'augmenter les rapports isotopiques

de $\delta_{as} CD_3$ (1,36 et 1,37 pour les espèces A' et A'') et diminuer les rapports isotopiques de ρCD_3 (1,23 et 1,18 pour A' et A''). Ces rapports ont été calculés à partir des fréquences Raman pour lesquelles l'estimation est meilleure.

TABLEAU XII

*Vibrations de déformations δCH_3 et δCD_3 ,
rapports isotopiques en IR et Raman.*

	État liquide	δCH_3 cm ⁻¹	δCD_3 cm ⁻¹	Rapport isotopique
IR	δ_s	1 372	1 080	1,27
	δ'_s	1 406	1 020	1,38
	δ_a	1 418	1 030	1,38
RAMAN	δ_s	1 379	1 080	1,28
	δ'_s	1 412	1 038	1,36
	δ_a	1 436	1 045	1,37

Vibrations de valence antisymétrique de CH_3 .

Le doublet net à 3095 et 3060 cm⁻¹ dans le spectre de CH_3NO_2 à l'état solide, et moins net dans le spectre du liquide est dû aux vibrations de valence antisymétrique $\nu_{as} CH_3$, $\nu'_s CH_3$ et $\nu_a CH_3$ normalement attendues à la même fréquence. A l'état solide, le dédoublement est net, car à basse température les amplitudes de vibration sont faibles. A l'état liquide et en solution diluée dans CCl_4 , l'agitation thermique et les amplitudes de vibration augmentent, ce qui se traduit par une diminution d'intensité des bandes, mais également, augmentation de leur largeur ce qui conduit à des recouvrements.

La discussion autour des vibrations de déformation $\delta_{as} CH_3$, qui met en évidence la levée de dégénérescence et l'éclatement, justifie l'hypothèse de travail : dans les états condensés, CH_3NO_2 est de symétrie C_s .

SOUS-CHAPITRE IIIb

Etude de l'autoassociation
du nitrométhane en solvant inerte

Ce problème a déjà été abordé par spectroscopie u.v. et i.r. (45) et par cryoscopie (46), cependant les résultats ne sont pas concordants.

DE MAINE (45) considère le fait que l'intensité de certaines bandes i.r. de CH_3NO_2 en solution dans CCl_4 varie en fonction de la concentration, comme une preuve de l'autoassociation de la base. Il situe ces bandes à 2760, 2786 et 3040 cm^{-1} , elles sont reconnues dans notre travail à 2810, 2780 et 3060 cm^{-1} et attribuées à $2 \nu_{\text{s}} \text{NO}_2$, $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2 + \delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ et $\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$.

Cet auteur a étudié, d'autre part, l'intensité de la bande à 275 $\text{m}\mu$ de CH_3NO_2 , en fonction de sa concentration dans le tétrachlorure de carbone. Il a montré que les solutions entre 0,15 et 0,32 mole/litre obéissent apparemment à la loi de Beer-Lambert, mais qu'à des concentrations inférieures, cette loi n'est pas respectée (22). La valeur obtenue pour la constante d'équilibre est de 105 l.mole^{-1} , on constate que cette valeur est énorme, l'enthalpie correspondante est de - 0,34 kcal.mole^{-1} .

FARMER et KIM (46) ont déterminé les abaisséments cryoscopiques de solutions de CH_3NO_2 dans CCl_4 et montré qu'il n'y avait pas d'autoassociation, du moins entre les molarités 0,175 et 0,329.

ETUDE DE LA BANDE A 275 $\text{m}\mu$ DE CH_3NO_2

Nous avons repris l'étude de l'intensité de la bande à 275 $\text{m}\mu$ pour des solutions diluées de CH_3NO_2 dans CCl_4 .

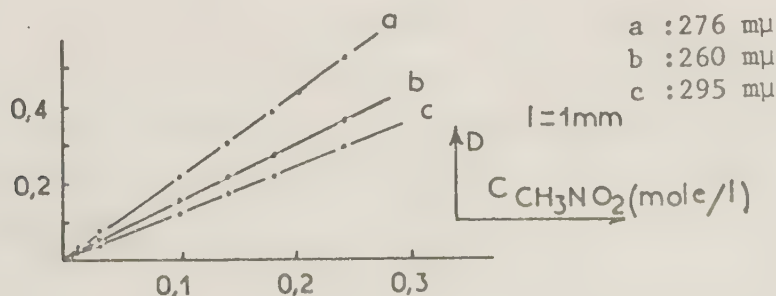


Fig. 11 Intensité à différentes concentrations dans CCl_4 de la bande UV de CH_3NO_2 .

Sur la figure 11 est représentée l'absorbance à différentes longueurs d'onde en fonction de la concentration en CH_3NO_2 .

On constate qu'à 276, 260 et 295 m μ , cette absorbance obéit à la loi de Beer-Lambert au moins jusqu'à la concentration de 0,24 mole/litre. L'autoassociation de CH_3NO_2 n'est donc pas décelée aux concentrations inférieures, à l'inverse du travail de DE MAINE.

Il est possible cependant, qu'une autoassociation faible à ces concentrations ne soit pas décelée par cette méthode spectroscopique, aussi avons nous repris également l'étude cryoscopique de ces solutions.

CRYOSCOPIE DES SOLUTIONS CH_3NO_2 - CCl_4

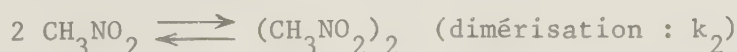
Les abaisséments cryoscopiques en fonction des fractions molaires en CH_3NO_2 sont donnés dans le tableau XIII.

TABLEAU XIII

Abaisséments cryoscopiques et constante de dimérisation

x %	ΔT	a_s	$x_p \% = (1-x) \frac{(1-a_s)}{a_s}$	$k_2 = \frac{(x-x_p)}{(2x_p-x)^2}$
0,388	0,85	0,9964	0,3730	11,7
0,785	1,50	0,9927	0,7268	13
0,795	1,50	0,9927	0,7098	21
1,375	2,50	0,9877	1,227	12,7
1,52	2,75	0,9865	1,345	12,7
1,94	3,20	0,9843	1,577	24,6
2,19	3,70	0,9814	1,871	13,2
3,30	4,95	0,9757	2,426	36,2

Les fractions molaires, x_p , en particules réellement présentes dans les solutions, ont été calculées ainsi que la constante d'équilibre k_2 de la réaction de dimérisation :



k_2 moyen, de l'ordre de 13, est caractéristique d'une autoassociation modérée de CH_3NO_2 , en tout cas très inférieure à celle avancée par DE MAINE.

CONCLUSION

En conclusion, le nitrométhane est autoassocié dans l'état liquide, cette autoassociation ne se fait pas par liaison hydrogène, mais certainement par interaction beaucoup plus faible du type dipôle-dipôle. En effet, cette autoassociation est rapidement détruite lors de la dilution dans un solvant inerte ; la cryoscopie de CH_3NO_2 dans CCl_4 a permis de calculer une constante d'association moyenne ($k_2 \approx 13$) qui est beaucoup plus faible que celle déterminée par DE MAINE en spectroscopie u.v. (105 l.mole^{-1} , c'est-à-dire 1093, en l'exprimant comme dans ce travail, en fractions molaires).

Le N,N-diméthylformamide est une base moyennement faible de constante diélectrique comparable à celle du nitrométhane ($\epsilon = 36,7$ à 25°C contre $35,9$ à 30°C pour CH_3NO_2); c'est une base légèrement plus forte que l'eau ($\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}} = 0$) (50) et relativement dissociante.

Le spectre i.r. de DMF a été enregistré à l'état liquide par CHALAPATHI et RALMIAH (51), KAUFMANN et LEROY (24), DURGAPRASAD, SATHYANARAYANA et PATEL (23), ces derniers ont de plus enregistré le spectre du produit totalement deutérié (DMF-d₇). Le spectre du gaz a été enregistré par JONES (52) et le spectre Raman de DMF liquide par PURANIK et RALMIAH (53).

Nous avons cependant réenregistré les spectres i.r. et Raman de DMF et DMF-d₇ à l'état solide et liquide.

SPECTROSCOPIE DU N,N-DIMETHYLFORMAMIDE NORMAL ET HEPTADEUTERIE

Les spectres i.r. et Raman de DMF et DMF-d₇ cristallisés sont donnés sur la figure 12.

Ces spectres confirment en général les analyses de DURGAPRASAD, SATHYANARAYANA et PATEL (23). Les attributions de ces derniers sont donc en général conservées ; cependant dans le spectre i.r. de DMF, la vibration δ CH est située à 1390 cm^{-1} , alors que ces auteurs la localisent à 1410 cm^{-1} . Par ailleurs, dans le spectre de DMF-d₇, les bandes à 1041 , 1080 et 1129 cm^{-1} , polarisées en Raman, sont attribuées aux vibrations $\delta\text{CD} + \delta_{\text{s}}\text{CD}_3$, $\delta_{\text{s}}\text{CD}_3$ et $\delta_{\text{s}}\text{CD}_3 + \nu_{\text{s}}\text{C}'\text{N}$ situées par ces auteurs à 1068 , 1052 et 1120 cm^{-1} ; par contre, nous pensons que les bandes à 1050 et 1070 cm^{-1} , dépolarisées en Raman, sont dues aux deux vibrations $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ que DURGAPRASAD et coll. positionnent à 1035 et 1046 cm^{-1} . Les attributions sont données dans le tableau XIV, nous avons conservé la distribution d'énergie potentielle proposée par DURGAPRASAD et coll. (23), en mentionnant seulement les coordonnées normales présentes sans faire état de leur pourcentage.

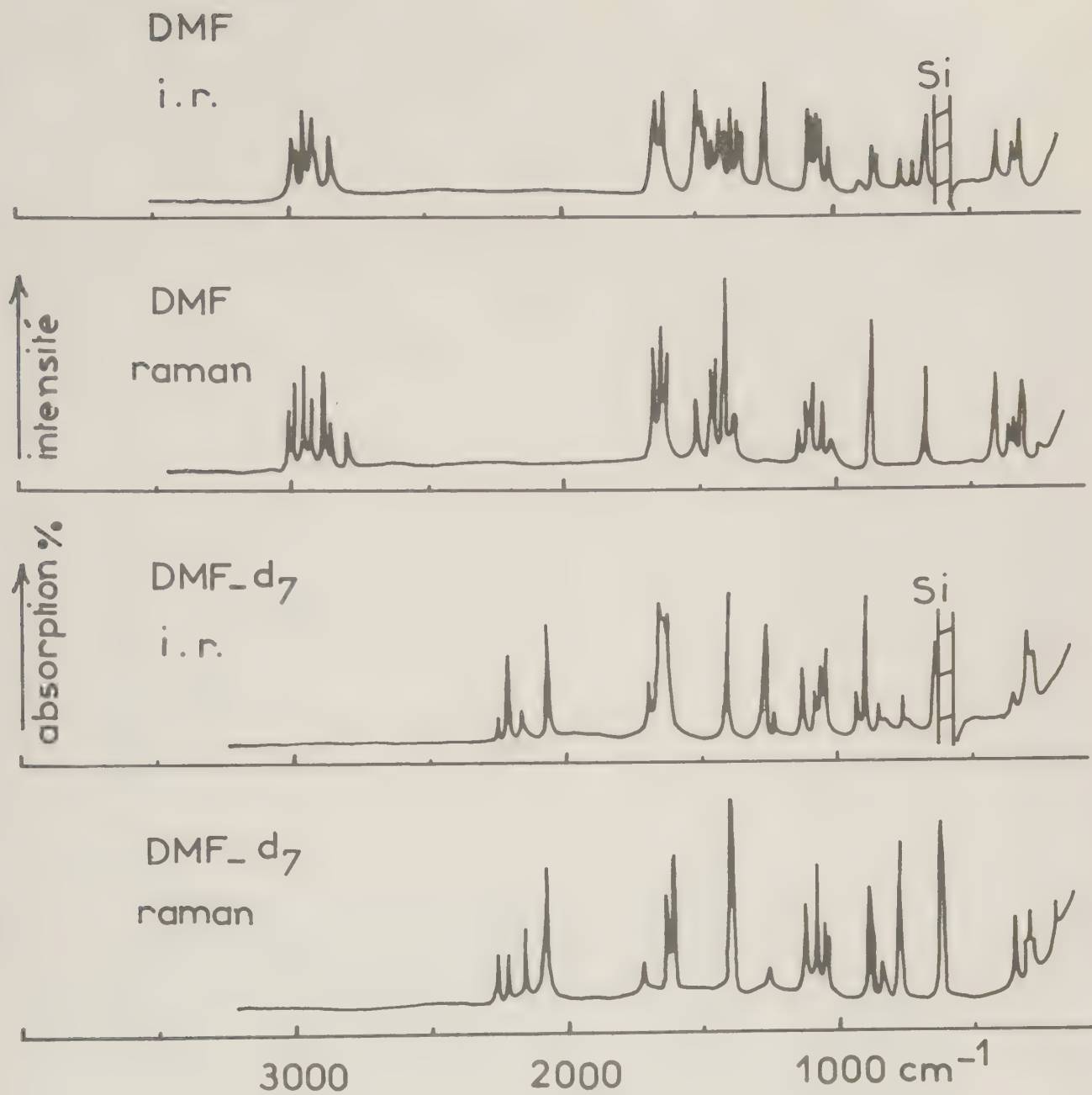


FIG. 12 SPECTRES I.R. ET RAMAN DE DMF ET DMF-d₇ CRISTALLISES
ENTRE 200 et 4000 CM⁻¹

TABLEAU XIV

Fréquences fondamentales i.r. et Raman de DMF et DMF-d₇ cristallisés.

DMF*	Modes	DMF-d ₇ *	DMF		DMF-d ₇	
			i.r.	R	i.r.	R
$\nu_{as} CH_3$			2990 2940	3000 2960	2250 2220	2250 2220
νCH			2920	2935	2075	2075
$\nu_s CH_3$			2850	2880	2160	2163
		$\nu C = N$			1397	1398
$\nu CO + \nu CN + \delta CH$		$\nu CO + \nu CN$	1660	1665	1650	1628
$\delta_s CH_3 + \delta_{as} CH_3 + \nu CN + \rho CH_3$		$\delta_s CD_3 + \nu_s C'N$	1500	1512	1129	1126
$\delta_{as} CH_3$		$\delta_{as} CD_3$	1460	1465	1070	1065
$\delta_{as} CH_3 + \delta_s CH_3$		$\delta_{as} CD_3$	1430	1437	1050	1048
$\delta_s CH_3$		$\delta_s CD_3$	1410	1413	1080	1076
δCH		$\delta CD + \delta_s CD_3$	1390	1395	1041	1036
$\delta_s CH_3 + \nu CN + \nu_s C'N$			1375	1384	-	-
$\nu_{as} C'N$			1255	-	1260	-
$\rho // CH_3$		$\rho // CD_3 + \delta CD$	1090	1094	893	890
$\rho \perp CH_3 + \nu_{as} C'N$		$\rho \perp CD_3$	1060	1070	840	840
$\nu_s C'N$		$\nu_s C'N + \rho // CD_3$	862	865	765	768
$\delta OCN + \nu_s C'N + \nu_{as} C'N + \rho // C'NC'$			660	659	625	620
$\delta C'NC'$			405	410	345	349
$\rho C'NC' + \delta OCN$		$\rho C'NC' + \delta OCN + \delta C'NC'$	320	326	300	295

* d'après DURGAPRASAD, SATHYANARAYANA et PATEL (23)

PROBLEME DE L'AUTOASSOCIATION DE DMF

L'autoassociation du formamide est bien connue. Par contre, la formation d'une liaison hydrogène est difficilement envisageable dans le cas du N,N-diméthylformamide.

Par ailleurs, les points de fusion de ces deux composés (respectivement 2,5 °C et -58,6°C) laissent soupçonner un comportement différent.

En fait, WHITTAKER et SIEGEL (54), NEUMAN, JUN et YOUNG (55) ont montré par R.M.N. que l'hydrogène de DMF ne participe à aucune liaison hydrogène.

Par contre, RABINOVITZ et PINES (56) ont montré que par effet de température et de dilution dans le tétrachlorure de carbone, la fréquence de résonance de cet hydrogène restait invariable ; ils concluent à la non existence de liaison hydrogène dans DMF ; cependant ces mêmes auteurs pensent que la base s'associe, comme nous l'avons montré pour le nitrométhane, par interaction dipôle-dipôle, sur l'azote et l'oxygène.

CONCLUSION

Nous n'avons pas repris l'étude quantitative de l'autoassociation de DMF, comme nous l'avons fait pour CH_3NO_2 . En effet, CH_3NO_2 est une base très faible, ses interactions avec HNO_3 et HClO_4 étant relativement faibles, comme on le verra ultérieurement, il était nécessaire de connaître le degré d'association de la base pure, afin de calculer avec plus d'exactitude les constantes de complexation acides-base.

Dans le cas de DMF, les interactions avec HNO_3 et HClO_4 sont beaucoup plus fortes, de sorte que les phénomènes d'autoassociation sont largement éliminés par les réactions acides-base. D'autre part, aucune étude quantitative n'a été possible en raison de l'insolubilité dans CCl_4 , des composés formés, de telle sorte que la connaissance du degré d'autoassociation de DMF ne s'est pas révélée indispensable.

DEUXIEME PARTIE

Interactions acides-nitrométhane

CHAPITRE I

Interaction acide perchlorique - nitrométhane

L'étude des interactions entre acides de Brønsted très forts et bases très faibles est en bref celle de la possibilité des deux réactions :



Ce problème a d'abord été choisi pour sa simplicité probable. En effet, l'acide perchlorique est toujours monomère (17) et le nitrométhane, comme nous l'avons montré, n'est que légèrement autoassocié.

Dans le premier sous-chapitre, nous rappelons l'étude des équilibres liquide-solide du binaire $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$, effectué au laboratoire par BLACHERE (57) et qui met en évidence la formation d'un composé 1:1 stable entre l'acide perchlorique et le nitrométhane.

Le deuxième sous-chapitre est consacré à l'étude spectroscopique des vibrations du composé 1:1 ; elle permet, en particulier, de faire un choix entre les réactions (1) et (2).

Le troisième sous-chapitre a pour objet l'étude spectroscopique quantitative i.r., à différentes températures, de la bande ν_{OH} du vibreur OH libre de solutions en diverses proportions d'acide et de base, dans le solvant inerte CCl_4 . On met d'abord en évidence le nombre de particules, donc le nombre de complexes présents ; les équilibres retenus sont alors étudiés quantitativement.

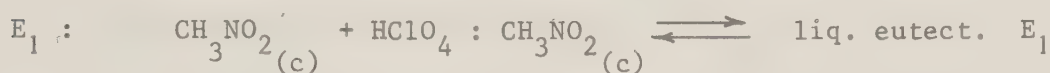
Tout d'abord, il faut souligner que l'on est en présence, avec HClO_4 , d'un réactif extrêmement "susceptible" et que des complications dues à sa décomposition partielle peuvent intervenir dans l'ensemble de ces études.

SOUS-CHAPITRE Ia

Equilibres liquide-solide
dans le système $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$

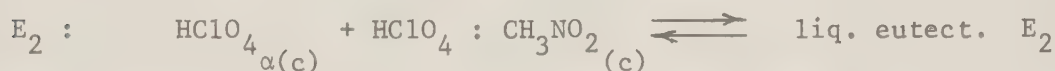
Le diagramme d'équilibres est représenté sur la figure 13, il met en évidence l'existence d'un composé défini à fusion congruente à $-59 \pm 0,5^\circ\text{C}$.

Deux eutectiques stables sont identifiés :



$$t_{E_1} = -71,0 \pm 0,5^\circ\text{C} ; \text{HClO}_4 : 36 \pm 1 \% \text{ moles.}$$

Le deuxième eutectique correspond à l'équilibre :



$$t_{E_2} = -111 \pm 1^\circ\text{C} ; \text{HClO}_4 : 83 \pm 2 \% \text{ moles.}$$

Cet équilibre met en jeu la forme allotropique α (basse température) de l'acide perchlorique mise en évidence par MASCHERPA (95); à 104°C , cette forme se transforme en β (forme haute température). La non-cristallisation de la forme α doit être vraisemblablement la cause de l'existence d'un invariant métastable à $-120 \pm 1^\circ\text{C}$.

En effet, cet invariant ne peut correspondre à un palier eutectique stable entre HClO_4 et un composé $2 \text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$, puisqu'il est retrouvé au-delà de 66,66 % en moles de HClO_4 .

Il peut correspondre, en fait, à l'équilibre métastable :



$$t_{E_3} = -120 \pm 1^\circ\text{C} ; \text{HClO}_4 : 85 \pm 2 \% \text{ moles.}$$

En conclusion, cette étude montre que l'acide perchlorique ne réagit avec le nitrométhane que pour donner un composé 1:1.

Ce composé va être étudié par spectroscopie de vibrations dans la suite de ce travail.

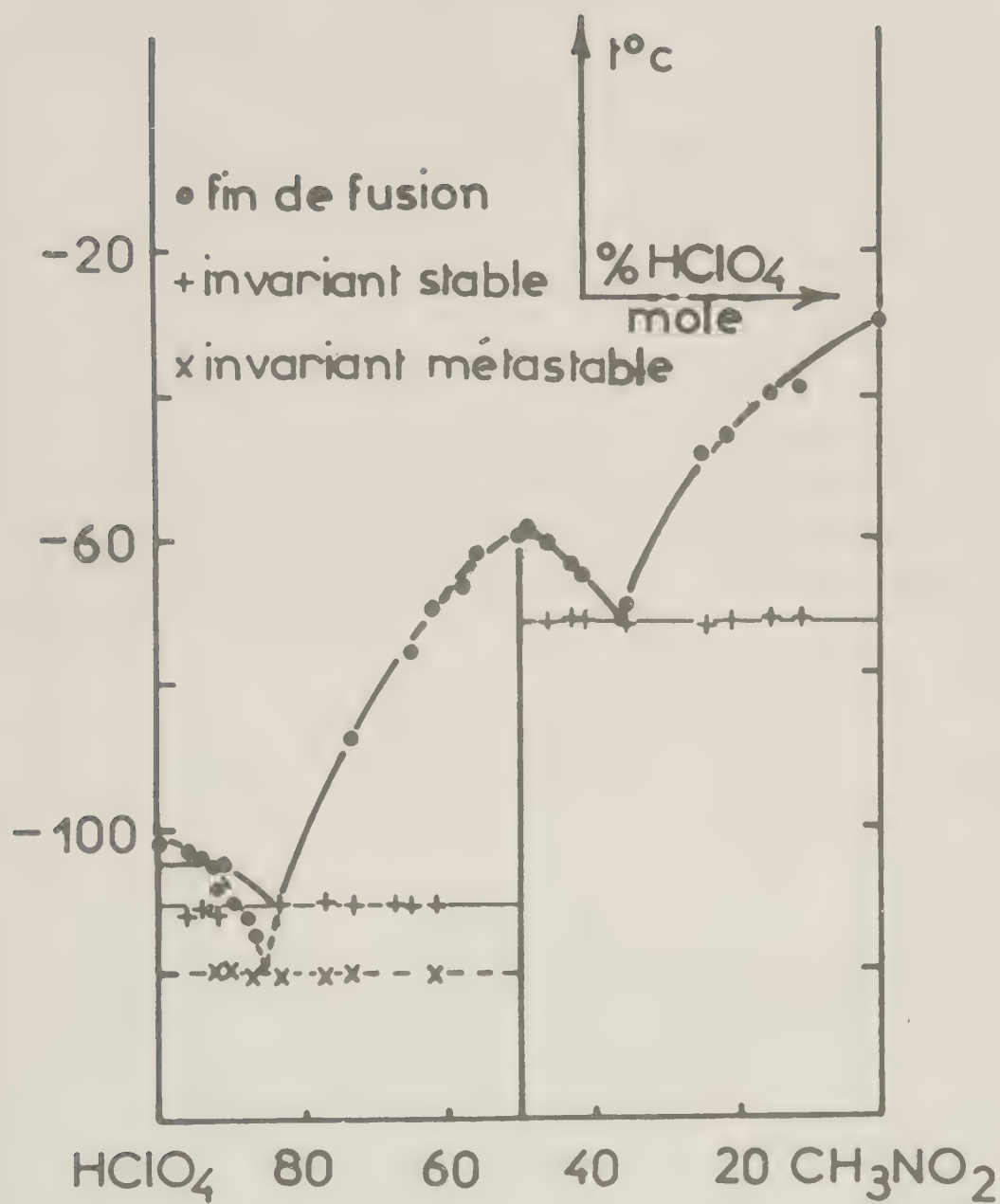


FIG. 13 EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LE SYSTEME
 $\text{HClO}_4 - \text{CH}_3\text{NO}_2$.

SOUS-CHAPITRE Ib

Spectroscopie de vibrations
du composé $\text{HClO}_4 : \text{MeNO}_2$

GENERALITES

Non-existence d'un composé ionique.

Sur la base de l'existence d'un composé 1:1, mis en évidence par analyse thermique, les spectres i.r. de solutions équimolaires en acide perchlorique et nitrométhane deutériés et non deutériés ont été enregistrés à l'état liquide et solide (fig.14). La figure 15 reproduit le spectre Raman d'une solution équimolaire $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$.

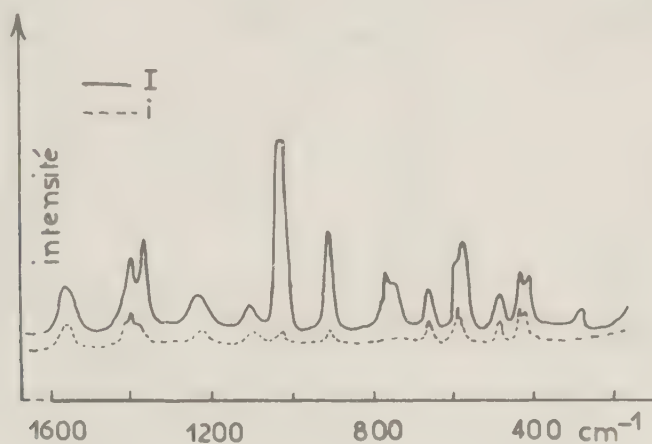


Fig. 15 Spectre Raman du composé $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ liquide.

Le premier résultat évident doit permettre de faire un choix entre les réactions (1) et (2).

Dans le premier cas, on doit facilement reconnaître la présence de l'ion perchlorate caractérisé en infrarouge par les bandes actives à 650 et 1100 cm^{-1} . Il est clair à l'examen de la figure 14 qu'il n'en est pas ainsi, ceci est particulièrement net dans le cas du spectre de $\text{CD}_3\text{NO}_2 : \text{HClO}_4$ où les vibrations ν_{CH_3} ont glissé de 1110 et 1095 à 935 et 895 cm^{-1} par deutériation;

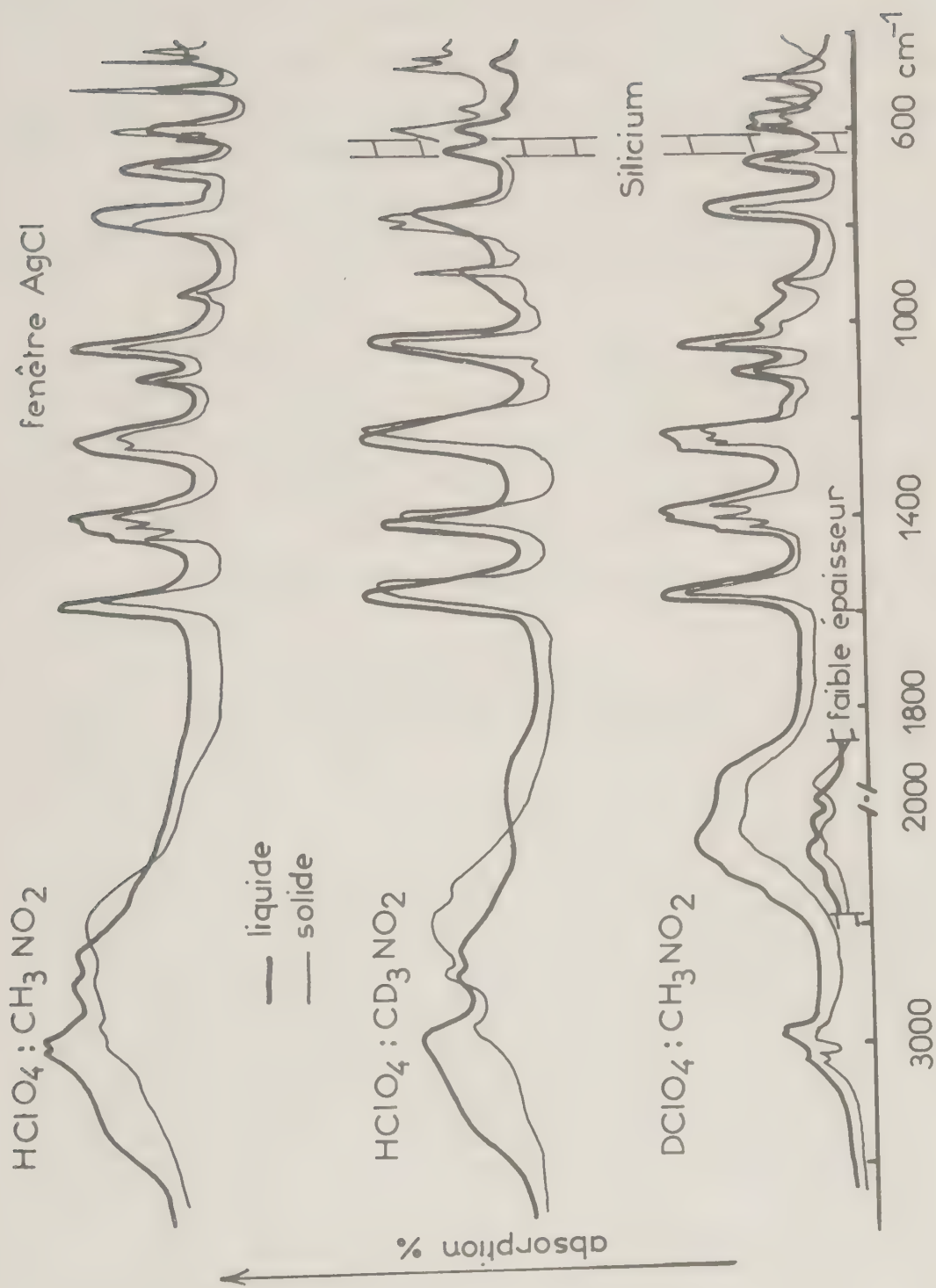


FIG. 14 SPECTRES I.R. ENTRE 4000 ET 400 cm^{-1} DES COMPOSES $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$, $\text{HClO}_4 : \text{CD}_3\text{NO}_2$ et $\text{DClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ A L'ETAT LIQUIDE ET CRISTALLISE.

Aucune absorption n'est notée à 1100 cm^{-1} , d'autre part la bande de ClO_4^- à 650 cm^{-1} n'apparaît pas, même en épaulement de $\delta_s\text{NO}_2$ à 620 cm^{-1} ; en conséquence, la réaction d'ionisation dans le milieu propre aux deux constituants doit être écartée. C'est donc une hypothèse réactionnelle conduisant (réaction 2) à une liaison hydrogène entre le groupement OH et le groupement nitro qui doit être envisagée; si tel est le cas, la plupart des caractéristiques classiques de la formation d'une liaison hydrogène doivent apparaître.

On a étudié normalement l'évolution des bandes de HClO_4 pur dans le complexe ainsi que celles de MeNO_2 , le tableau XV en représente une première synthèse.

La première observation est la chute de la vibration de valence νOH de HClO_4 qui passe de 3340 cm^{-1} pour l'acide pur, à 2750 cm^{-1} pour l'acide complexé dans les mélanges $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$ ou $\text{HClO}_4\text{-CD}_3\text{NO}_2$, il en est de même pour νOD de DClO_4 qui passe de 2500 à 2150 cm^{-1} dans le mélange $\text{DClO}_4\text{-MeNO}_2$, avec la conservation du rapport isotopique $\rho = 1,29$ et $1,28$.

Il y a formation d'une liaison hydrogène entre l'acide perchlorique et le nitrométhane.

Malheureusement, le fait que l'on n'ait pas eu le spectre infrarouge en dessous de 400 cm^{-1} , n'a pas permis de reconnaître la vibration du pont hydrogène $\nu\text{OH}\cdots\text{O}$.

DISCUSSION

Influence de la formation de la liaison hydrogène sur l'acide.

La formation d'une liaison hydrogène avec la participation du seul groupement OH disponible dans HClO_4 , doit a priori se traduire par un abaissement de νOH de valence et des accroissements d'énergie de δOH angulaire dans le plan de symétrie de HClO_4 et de γOH , déformation hors du plan; des évolutions corrélatives des largeurs de ces bandes doivent apparaître.

Vibration de valence νOH , élargissement de la bande νOH .

C'est un problème qui a déjà été traité plus haut, mais il est bon de signaler que la localisation de νOH , gênée dans le spectre de $\text{HClO}_4\text{:CH}_3\text{NO}_2$ du fait de la présence vers 2950 et 3070 cm^{-1} des vibrations ν_s et ν_{as} de CH_3 a pu être faite facilement, grâce au spectre du complexe $\text{HClO}_4\text{:CD}_3\text{NO}_2$, dans lequel ces deux fréquences descendent à 2200 et 2300 cm^{-1} .

νOH de l'acide perchlorique est fortement perturbée (décalée, élargie)

TABLEAU XV

Fréquences fondamentales i.r. des composés
 $\text{HClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$, $\text{HClO}_4\text{-CD}_3\text{NO}_2$ et $\text{DClO}_4\text{-CH}_3\text{NO}_2$ cristallisés.

Modes	CD_3NO_2 i.r.	$\text{CD}_3\text{NO}_2\text{-HClO}_4$ i.r.	HClO_4 i.r.	$\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-HClO}_4$ i.r.	CH_3NO_2 i.r.	$\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-DClO}_4$ i.r.	DClO_4 i.r.
ν OH		2750	3340	2750		2150	2500
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$	2295	2300		-	{ 3095	{ 3095	
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	2200	2200		{ 2980 2940	{ 3060 2970 2940	{ 3050 2970 2940	
$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$	1544	1545		1560	1562	1560	
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	{ 1030			{ 1440	{ 1439	{ 1437	
$\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$	{ 1020	{ 1020		{ 1420	{ 1413	{ 1418	
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$	1393	1383		1395	1404	1400	
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	1080	1080		1370	1377	1372	
$\nu_{\text{as}} \text{ClO}$		{ 1235 1215	{ 1235 1215	{ 1235 1210		{ 1235 1215	{ 1225 1212
δ OH			1190	1240		995	940
ρCH_3	{ 935 895	{ 940 900		{ 1120 1095	{ 1110 1095	- { 1090	
$\nu_{\text{s}} \text{ClO}$		1028	1030	1028		1030	1030
ν CN	880	883		920	920	918	
$\nu \text{Cl(OH)}$		765	{ 762 735	770		763	{ 745 735
$\delta_{\text{s}} \text{NO}_2$	630	620		655	655	660	
bNO_2	545	547		607	610	610	
$\delta_{\text{as}} \text{OCLO}$		590	587	585		585	580
$\delta_{\text{s}} \text{OCLO}$		560	570	560		565	560
γOH		750	480	750		538	-
ρNO_2	435	450		495	485	495	
$\delta \text{OCl(OH)}$		{ 440 415	{ 430 420	{ 440 420		{ 440 420	{ 430 420

par addition de la base ; en effet, dans le cas du mélange non deutérié, ν_{OH} glisse de 3340 à 2750 cm^{-1} , entre HClO_4 et le composé 1:1 solides. On note simultanément, un élargissement considérable de la bande, $\Delta\nu = 900 \text{ cm}^{-1}$, pour $\Delta\nu$ (HClO_4 pur) = 200 cm^{-1} (largeur à mi-hauteur). On y retrouve, principalement dans le spectre du composé $\text{HClO}_4 : \text{CD}_3\text{NO}_2$ des sous maxima et les trois bandes A,B,C, caractéristiques des systèmes liés par liaison hydrogène, et décrites par CLAYDON et SHEPPARD (58) et par HADZI (12).

Dans l'état liquide, elles sont localisées à 2960, 2560 et 1900 cm^{-1} . Dans l'état solide, le maximum principal B glisse à 2500 cm^{-1} tandis que la bande C disparaît ; il semble donc, comme l'a montré HADZI, qu'il y ait une relation entre la somme des intensités A + B et l'intensité C.

Dans le cas du mélange deutérié $\text{DClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$, on observe seulement les bandes A et B à 2185 et 1950 cm^{-1} dans l'état liquide, par contre dans l'état solide, on ne distingue qu'une seule bande centrée à 2050 cm^{-1} . La disparition de la bande C par deutériation a déjà été signalée par HADZI, par exemple, dans les mélanges acide trichloroacétique-DMSO et les acides séléniques ; si ce phénomène est un effet caractéristique de la liaison hydrogène, aucune explication définitive n'est donnée à l'heure actuelle.

En effet, les derniers travaux de CLAYDON et SHEPPARD (58) font intervenir une résonance de Fermi entre ν_{OH} , $2 \delta_{OH}$ et $2 \gamma_{OH}$; ceci ne peut intervenir ici, puisque $2 \delta_{OH}$ et $2 \gamma_{OH}$ sont attendues à 2480 et 1500 cm^{-1} au maximum, fréquences bien trop faibles par rapport aux bandes signalées plus haut ; on pourrait évidemment faire intervenir une résonance avec les basses fréquences de $\nu_{OH}..0$, ($2 \delta_{OH} + n \nu_{OH}..0$ et $2 \gamma_{OH} + n \nu_{OH}..0$). Ceci peut être admis à la rigueur pour le complexe $\text{CH}_3\text{NO}_2 : \text{HClO}_4$, mais on devrait observer les déplacements isotopiques attendus et il n'en est rien, puisqu'on observe dans l'état solide des sous-maxima pour $\text{HClO}_4 : \text{CD}_3\text{NO}_2$, mais qu'un maximum central dans le cas de $\text{DClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$. D'autre part, il ne semblerait pas possible d'envisager une résonance de Fermi entre ν_{OH} et une combinaison δ_{OH} plus une autre vibration de la molécule, en effet, la fréquence δ_{OH} est trop faible et une combinaison $\delta_{OH} + \nu_{as} \text{ClO}(A')$ au mieux à 2455 cm^{-1} ne pourrait expliquer la présence de la bande B à 2500 cm^{-1} ; la bande C dans l'état liquide pourrait être expliquée peut-être par la présence d'une combinaison $\delta_{OH} + \nu_{Cl}(\text{OH})$ vers 2000 cm^{-1} , ceci serait compatible avec le fait que la bande C disparaisse après deutériation.

Dans l'état actuel de ce travail, on ne peut aller plus loin dans l'interprétation. Cependant, la présence des trois bandes A,B,C caractéristiques d'une liaison hydrogène mérite d'être signalée.

Déformation angulaire dans le plan, δOH .

On a vu à propos de $HClO_4$ solide que ce mouvement devait essentiellement correspondre à la fréquence 1190 cm^{-1} . On peut en trouver une confirmation dans sa disparition dans les spectres de $HClO_4:CH_3NO_2$ et $HClO_4:CD_3NO_2$, mais son nouveau positionnement serait délicat si l'on ne pouvait se référer au glissement de δOD qui passe de 940 à 995 cm^{-1} dans $DClO_4:MeNO_2$.

Le rapport isotopique $\delta OH / \delta OD$ égal à $1,27$ doit permettre alors de situer δOH du complexe vers 1250 cm^{-1} , confondue alors avec la vibration $\nu_{as} ClO$ à 1235 cm^{-1} . En fait, ceci est confirmé par l'étude de δOH en Raman ou le maximum d'intensité de la bande se déplace très nettement par complexation de 1207 à 1240 cm^{-1} (fig.16).

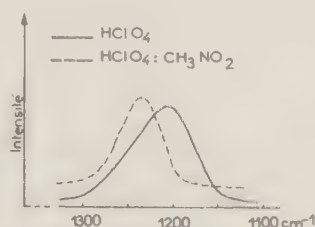


Fig. 16 Évolution de la vibration de déformation δ_{OH} de l'acide perchlorique par complexation, dans le spectre RAMAN.

Déformation hors du plan, γOH .

L'étude de $HClO_4$ a fait positionner cette vibration à 480 cm^{-1} . Notons alors que l'on doit normalement attendre pour elle, avec un rapport isotopique normal de $\sqrt{2}$, une vibration γOD située à 339 cm^{-1} , malheureusement non observable dans les expériences présentes.

Elle devrait monter lors de l'association. Si l'on constate bien sa disparition à 480 cm^{-1} dans $HClO_4:CH_3NO_2$, rien ne permet de la localiser ailleurs, pas plus dans l'état solide que dans l'état liquide, on observe, par contre pour $DClO_4:CH_3NO_2$, dans l'état solide, une bande à 538 cm^{-1} . Si celle-ci est γOD associée, la bande γOH associée serait voisine de 760 cm^{-1} pour un rapport isotopique de l'ordre de $1,41$. Cela coïncide malheureusement avec la bande intense centrée vers 760 cm^{-1} , due à la vibration $\nu ClOH$.

Les glissements constatés sont dans la direction convenable et d'un

ordre de grandeur tout à fait compatible avec une liaison hydrogène moyennement forte.

Autres mouvements.

En toute logique, les autres vibrations de HClO_4 doivent être peu perturbées à l'exception toutefois de la fréquence attribuable principalement à la vibration de valence ν_{ClOH} . En fait, celle-ci monte de 735 à 765 cm^{-1} , c'est-à-dire en direction de $\nu_{\text{s ClO}}$. Plus faible est le glissement de $\delta_{\text{OCl(OH)}}$ (A'') de 430 à 440 cm^{-1} , il est du même ordre de grandeur que le très léger déplacement observé pour $\delta_{\text{as}} \text{OClO}$.

En résumé, tous les phénomènes observés sur les spectres de HClO_4 sont en faveur d'une liaison hydrogène moyennement forte entre HClO_4 et MeNO_2 .

Influence de la formation de la liaison hydrogène sur la base.

Un premier examen permet de constater que les vibrations de MeNO_2 ($\text{Me} = \text{CH}_3$ ou CD_3) sont peu perturbées. Le nitrométhane, dans son ensemble, est peu déformé par la formation de la liaison hydrogène et les mouvements qu'il effectue ne sont pas non plus sensiblement affectés. Cependant, un examen plus attentif montre que plusieurs glissements se produisent.

Vibrations du groupement nitro.

De toute évidence, elles sont d'autant déplacées par le remplacement de CH_3 par CD_3 , que par la présence de la liaison hydrogène. En fait, si la vibration $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$ n'est sensiblement pas perturbée par complexation, $\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$ est abaissée d'une dizaine de cm^{-1} . On peut en conclure que la nature des liaisons NO à caractère π n'est pas sensiblement affectée par l'approche dans le plan σ de l'hydrogène de HClO_4 . On note également un abaissement de fréquence de 5 à 10 cm^{-1} pour $\delta_{\text{s}} \text{NO}_2$, tandis que les vibrations bNO_2 et ρNO_2 se font avec une énergie légèrement accrue (2 et 15 cm^{-1}).

Vibrations du groupe méthyle.

Les vibrations de valence se semblent pas affectées par la liaison hydrogène ; pour les vibrations de déformations $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ et $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$, la précision des spectres dans ce domaine ne permet pas de tirer de conclusions précises, il semble toutefois que $\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$ soit légèrement abaissée par complexation (5 cm^{-1}) alors que les vibrations $\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$ ne semblent pas perturbées. Pour les vibrations de rotation du groupe méthyle, on note des légères augmentations de fréquences de l'ordre de $+10$ et 0 cm^{-1} pour CH_3 et $+10$ et $+10 \text{ cm}^{-1}$ pour CD_3 .

Influence de l'état physique sur les bandes de vibrations du complexe 1:1.

L'examen attentif des spectres des mélanges équimoléculaires $\text{HClO}_4:\text{MeNO}_2$ à l'état liquide, dans la région de la bande νOH , montre un épaulement de la bande vers 3350 cm^{-1} . Cet épaulement disparaît dans l'état solide, il est caractéristique de l'absorption de l'acide perchlorique libre ; tout se passe comme si à l'état liquide, la réaction de complexation n'était pas complète entre les deux constituants mis en proportion équimoléculaire ; l'équilibre suivant, de constante relative k :



est totalement déplacé quand on passe dans l'état solide, car l'épaulement à 3350 cm^{-1} disparaît ; on note aussi ce phénomène dans le cas des spectres $\text{HClO}_4:\text{CD}_3\text{NO}_2$ et $\text{DClO}_4:\text{CH}_3\text{NO}_2$.

Nous ne reviendrons pas sur l'influence qu'a l'état physique sur l'évolution du triplet A,B,C, de la bande νOH lié, ce phénomène a été décrit en détail précédemment.

Un autre fait, des plus notables, est le glissement important dans l'état solide de la bande $\nu\text{Cl}(\text{OH})$, vibration de valence de la liaison $\text{Cl}(\text{OH})$, vers les hautes fréquences (20 cm^{-1}). Ce glissement indique certainement un renforcement de la liaison hydrogène dans l'état solide. Le glissement dans le même sens de la vibration de déformation dans le plan, δOD (10 cm^{-1}), dans l'état solide, a évidemment la même origine. Il est regrettable de ne pouvoir observer d'évolution de la vibration de déformation hors du plan νOH , étant donné qu'elle n'a pu être caractérisée que dans l'état solide.

Un autre fait à noter est le fort accroissement à l'état solide des intensités des bandes $\delta\text{OCl}(\text{OH})$ et ρNO_2 (déformation $\text{OCl}(\text{OH})$ et rotation plane du groupe nitro) que ce soit dans les mélanges deutériés $\text{DClO}_4:\text{CH}_3\text{NO}_2$ et $\text{HClO}_4:\text{CD}_3\text{NO}_2$, ou non deutérié $\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{NO}_2$; ceci peut s'expliquer par une perte de symétrie de la molécule complexée ; la levée de dégénérescence pour les vibrations $\delta\text{OCl}(\text{OH})$ existe déjà dans la molécule d'acide perchlorique de symétrie C_s ; par complexation, la perte de symétrie est plus grande à l'état solide, ce qui provoque l'éclatement et l'exaltation des vibrations $\delta\text{OCl}(\text{OH})$ d'espèce A' et A'' . Le premier processus s'applique à la molécule de nitrométhane, l'exaltation de la rotation plane NO_2 incite à penser que la complexation différencie les deux angles CNO de la molécule de MeNO_2 .

Ces divers faits sont évidemment dus à une diminution des mouvements des

divers groupements lors du changement d'état physique.

CONCLUSION

Après avoir éliminé l'hypothèse d'une réaction de protonation entre le nitrométhane et l'acide perchlorique, ce travail a permis de montrer l'existence d'une liaison hydrogène entre HClO_4 et CH_3NO_2 .

Les déplacements des bandes suggèrent qu'il s'agit d'une liaison hydrogène relativement forte, ceci est très net pour la bande νOH .

Dans l'état liquide, il semble subsister de l'acide perchlorique libre, ce qui permet d'admettre l'équilibre :



Les conditions de stabilité de ce composé sont étudiées dans le travail suivant consacré à l'étude de ces solutions dans un solvant inerte, le tétrachlorure de carbone .

SOUS-CHAPITRE Ic

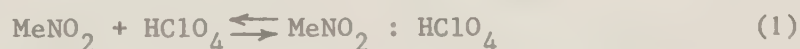
Etude de l'équilibre de formation
du complexe $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ en solvant neutre

PROBLEME ET HYPOTHESES

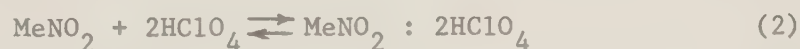
Dans le travail précédent, a été démontrée l'existence dans les états solide et liquide du complexe 1:1 entre l'acide perchlorique et le nitrométhane.



Le problème semble relativement simple parce que HClO_4 est toujours monomère dans l'état liquide et que, d'après le travail précédent, la réaction principale et largement prépondérante est :

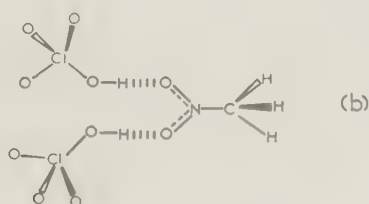


L'autre complexe envisageable est :

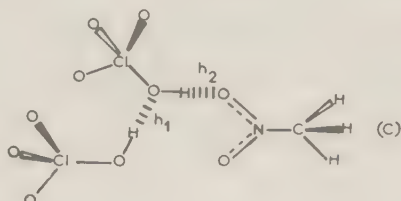


Dans le deuxième cas, on doit envisager deux hypothèses :

- soit l'existence de deux liaisons hydrogène entre deux molécules d'acide et les deux oxygènes du groupement nitro de la base :



- soit l'existence d'une liaison hydrogène entre une molécule d'acide et le groupement nitro et d'une deuxième liaison hydrogène entre l'oxygène du groupement hydroxyle lié à la base et la deuxième molécule d'acide :



En fait, nous pensons que ce dernier type de complexe 1:2 n'est pratiquement pas présent ; en effet dans le complexe (c), $\text{VOH}(h_1)$ doit apparaître à une fréquence plus élevée que $\text{VOH}(h_2)$, or, il a été montré précédemment qu'il n'existe que deux bandes de vibration et qu'elles correspondent à deux particules, l'acide perchlorique, d'une part, et l'acide perchlorique associé, d'autre part.

Par ailleurs, on doit envisager l'autoassociation de MeNO_2 indiquée par DE MAINE (22), et retrouvée par nous en cryoscopie, mais elle est relativement faible pour des solutions très diluées dans CCl_4 , où les concentrations globales des réactifs sont voisines de 1% en mole. Notons d'ailleurs qu'il est possible d'assimiler ces solutions à des solutions idéales.

Les constantes d'équilibre s'écrivent alors sous la forme :

$$k_1 = x_{c1} / x_{a1} \cdot x_{b1} \quad (3)$$

$$k_2 = x_{c2} / x_{a1}^2 \cdot x_{b1} \quad (4)$$

où x_{a1} , x_{b1} , x_{c1} et x_{c2} sont respectivement les fractions molaires en acide libre, base libre, complexe 1:1 et complexe 1:2.

Dans le cas présent, on constate (fig.16) que, pour une solution à peu près équimolaire des deux constituants dilués dans CCl_4 , le spectre i.r. dans le domaine du vibreur OH, présente trois bandes ; au voisinage de 3433 cm^{-1} , une bande étroite qui est, ainsi que l'a montré PAVIA (17), celle de l'acide perchlorique libre ; autour de 3055 cm^{-1} , une bande relativement large attribuable à VOH de l'acide complexé, et enfin, à grande dilution, une bande étroite

te à 2970 cm^{-1} due à la vibration de valence ν_s du groupement méthyle de CH_3NO_2 . A concentration plus élevée dans CCl_4 , cette bande est noyée dans celle de νOH lié et n'apparaît que sous forme d'épaulement.

Lorsque la dilution des mélanges acide-base dans CCl_4 augmente, la bande étroite (3433 cm^{-1}) croît au détriment de la bande large (3055 cm^{-1}). Son absorbance D , jointe au coefficient d'extinction moléculaire ϵ_{al} de l'acide libre et à l'épaisseur l de la cuve, donne la molarité en acide libre :

$$c_{al} = (D/l) / \epsilon_{al}$$

ou

$$c_{al} = A / \epsilon_{al} \text{ avec } A = D/l$$

Ces données expérimentales doivent suffire pour résoudre le problème à un équilibre. On rappelle que FUSON, PINEAU et JOSIEN (59) ont montré que dans les cas simples, ϵ_{al} peut être obtenu à partir des solutions du donneur du proton seul, dans le solvant neutre. De c_{al} , il est alors facile de déduire x_{al} qui est la fraction molaire en acide libre. Le problème à deux équilibres impose d'abord le calcul de k_1 par extrapolation vers les zones diluées et les milieux pauvres en acide, puis celui de k_2 .

Cependant, avant de traiter le problème à deux équilibres, il convient de dénombrer les particules absorbantes réellement présentes.

DETERMINATION DU NOMBRE DE COMPLEXES DANS LES SOLUTIONS

Cette étude a été faite d'une part par la méthode du point isobestique et d'autre part par celle des matrices d'absorption (60).

Méthode du point isobestique.

On sait que dans le cas général, l'existence d'un point isobestique à une fréquence déterminée, indique qu'il existe surtout deux espèces absorbant à cette fréquence. La figure 17 est une reproduction des spectres des mélanges à 49,35 % en mole d'acide perchlorique à différentes dilutions dans du tétrachlorure de carbone. *Il y a isobestie à concentration acide + base, constante.*

Par ailleurs, on retrouve cette isobestie à 54,70 et 63,80 % en mole d'acide perchlorique et les points isobestiques pour les trois concentrations sont situés respectivement à 3360 , 3365 et 3375 cm^{-1} . *Il y a donc aussi isobestie*

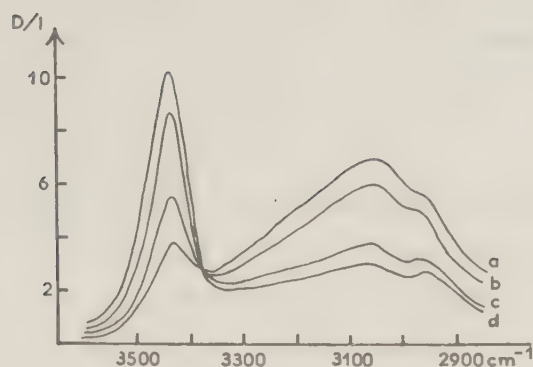


Fig. 17

Point isobestique à + 25 °C
pour le mélange équimolaire acide-base ($X_{\text{HClO}_4} = 0,4935$).
Dilution dans CCl_4 :

$a: c_a = 0,1730$
 $b: c_a = 0,0663,$
 $c: c_a = 0,0164,$
 $d: c_a = 0,00901.$

à concentration acide-base relativement variable.

Il est correct de penser que les espèces absorbantes a priori dans ce domaine sont l'acide libre, le complexe 1:1 et le complexe 1:2. Etant donné par ailleurs, la présence indubitable de l'acide libre, *il n'existe donc pratiquement qu'un seul complexe* ; la logique ainsi que les résultats du travail précédent conduisent à penser qu'il s'agit du complexe 1:1.

Méthodes des matrices.

La méthode du point isobestique n'étant pas absolue, il a été jugé nécessaire d'utiliser cette deuxième méthode.

Son principe a été exposé en détail par COLEMAN, VARGA et MASTIN (60). Il est dû à WALLACE (61) et AINSWORTH (62), et aussi WALLACE et KATZ (63).

Considérons une série de solutions d'un mélange donné A - B dans un solvant inerte, l'absorbance d'une solution j à une fréquence i est notée A_{ij} , l'ensemble de ces absorbances forme une matrice $||A_{ij}||$. On montre (60) que le rang R de cette matrice est égal au nombre d'espèces absorbant dans le domaine des fréquences considérées (R est l'ordre du plus grand déterminant non nul que l'on peut extraire du tableau matriciel), mais la valeur d'un dé-

terminant est nulle si les éléments de ses lignes ou ses colonnes sont linéairement dépendants. Il s'agit donc, pour avoir le nombre R de particules absorbantes, de montrer que tout déterminant de rang $R + 1$ est nul, c'est-à-dire que ses éléments sont linéairement dépendants.

Dans le cas présent, il y a deux ou trois espèces absorbantes (acide libre, complexe 1:1 et complexe 1:2), il n'y aura que deux espèces ($R = 2$) si tout déterminant d'ordre 3 extrait du tableau matriciel est nul. On doit avoir par exemple :

$$\begin{vmatrix} A_{11} & A_{12} & A_{13} \\ A_{21} & A_{22} & A_{23} \\ A_{31} & A_{32} & A_{33} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ A_{21}/A_{11} & A_{22}/A_{12} & A_{23}/A_{13} \\ A_{31}/A_{11} & A_{32}/A_{12} & A_{33}/A_{13} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 1 & 1 & 1 \\ x_1 & x_2 & x_3 \\ y_1 & y_2 & y_3 \end{vmatrix}$$

Ceci implique que les points de coordonnées (x_1, y_1) , (x_2, y_2) , (x_3, y_3) ... (x_j, y_j) doivent être sur une droite, il peut y avoir autant de couples de coordonnées que de concentrations différentes des solutions dans CCl_4 (à taux constant $\text{HClO}_4/\text{MeNO}_2$), cette méthode est appliquée ici dans l'hypothèse de deux particules ($R = 2$).

Sur la figure 18 sont reportés les couples (x_j, y_j) dans le cas du mélange acide-base à 54,72 % en mole d'acide pour les fréquences 3400, 3300, 3200 et 3050 cm^{-1} ; les valeurs de j correspondent à diverses dilutions dans CCl_4 .

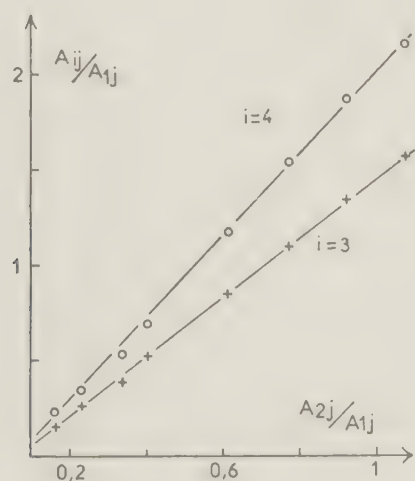


Fig. 18

Diagramme $A_{ij}/A_{1j} = f(A_{2j}/A_{1j})$ à $+ 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour le mélange acide-base ($X_{\text{HClO}_4} = 0,5472$).

En abscisses, sont portés les A_{2j}/A_{1j} et en ordonnées, les A_{ij}/A_{1j} pour $i = 3$ et 4 . On constate que les couples se placent bien sur une droite.

Le même diagramme a été monté pour 63,80 et 49,35 % en mole d'acide et les résultats sont aussi concluants.

Ceci prouve bien que deux particules sont en équilibre, l'acide perchlorique libre et le complexe 1:1.

CONSTANTE D'EQUILIBRE A + 25°C.

Décomposition partielle de l'acide - Choix d'une méthode.

Il a déjà été dit que l'acide perchlorique est un composé assez peu stable à température ambiante. Nous allons voir que ceci complique beaucoup le problème de la détermination de la (ou des) constante (s) d'équilibre.

Classiquement l'équilibre (3), lorsqu'il est unique s'écrit encore :

$$k_1 = (x_a - x_{a1}) / (x_{a1} \cdot (x_{b1} - x_a + x_{a1}))$$

Ici, x_a est connue, x_{b1} peut être calculée à partir de x_b connaissant la constante de dimérisation du nitrométhane ($k = 13$) et x_{a1} est obtenue par mesure de l'absorbance de la bande libre connaissant le coefficient d'absorption ϵ_{a1} déterminé pour des solutions d'acide perchlorique (seul) dilué dans CCl_4 ; alors la relative constance de k_1 est une bonne assurance de la formation prédominante du complexe 1:1. Si par contre, k_1 varie de façon régulière,

TABLEAU XVI

Constantes d'équilibre à + 25 °C, calculées sans tenir compte de l'autodécomposition de $HClO_4$.

X_{HClO_4}	0,2827	0,3030	0,3778	0,4935	0,5017	0,5472	0,6380
$k_1^*(fm^{-1}) \dots$	381	383	458	494	589	600	743
	378	404	433	477	542	620	828
	433	478	511	502	597	585	687
	438	497	473	508	627	578	670
	488	496	515	561	581	571	764
	434	484	530	545	650	515	959
	614	703	703	1 360	779	677	624
	721	866	742	1 040	840	843	679
$\bar{k}_1 \dots\dots\dots$	425 ± 43	457 ± 53	486 ± 40	514 ± 29	597 ± 39	592 ± 46	744 ± 90

$k_1 = 545 \pm 35$

(*) Les constantes ont été calculées pour des dilutions croissantes dans CCl_4 (haut → bas du tableau) pour $\epsilon_{a1} = 134$.

on est en droit de suspecter la présence d'autres équilibres, mais on ne peut pas, a priori, écarter d'autres possibilités telles que la décomposition équilibrée ou non de l'un des réactifs.

On constate à l'examen du tableau XVI que k_1 varie de 425 à 744 à taux d'acide croissant, et qu'à chaque concentration, l'erreur moyenne est de ± 50 unités. Cette variation est systématique sans être considérable ; la dominance de l'équilibre 1:1 est certaine, mais il intervient aussi un phénomène systématique inconnu.

La première idée, malgré les dénombrements précédents du nombre de particules, est d'introduire l'équilibre de formation du complexe 1:2. Dans une première série de calculs, on a tenté de déterminer k_2 (éq.4) pour $k_1 = 450$ ($X_{\text{HClO}_4} (*) \sim 0,30$), on trouve des valeurs de k_2 variant de 7000 à 1000 000 ; de la même façon, pour $k_1 = 750$, k_2 varie de - 95 000 à - 200 000. Ceci nous conduit à rejeter définitivement l'hypothèse de la formation du complexe 1:2.

De toutes façons, dans les expériences précédentes, lorsque le mélange acide-base est infiniment dilué, tout l'acide doit être libre et la tangente à l'origine (ϵ_0) à la courbe d'absorption $A = f(c_a)$ doit avoir pour pente ϵ_{a1} . La deuxième ligne du tableau XVII montre qu'il n'en est pas ainsi et que ϵ_0 croît avec X_{HClO_4} .

TABLEAU XVII

Constantes d'équilibre à + 25 °C, calculées en tenant compte de l'autodécomposition de HClO_4 .

X_{HClO_4}	0,2827	0,3030	0,3778	0,4935	0,5017	0,5472	0,6380
ϵ_0/ϵ_{a1}	112/134	116/134	116/134	118/134	116/134	122/134	123/134
$k_1^*(\text{fm}^{-1}) \dots$	358	381	401	343	368	406	409
	322	370	360	330	343	416	466
	357	388	393	339	357	396	390
	336	378	334	330	372	383	364
	357	365	342	298	343	373	404
	288	329	318	231	357	313	493
	337	402	310	310	331	356	176
	256	428	168	370	254	310	-73
$\bar{k}_1 \dots \dots \dots$	326 ± 31	380 ± 24	351 ± 33	319 ± 34	341 ± 31	369 ± 33	386 ± 95

$k_1 = 353 \pm 16$

(*) Les constantes ont été calculées pour des dilutions croissantes dans CCl_4 (haut → bas du tableau).

(*) Il s'agit de la fraction molaire en HClO_4 relative au couple acide-base ; dans le solvant, les fractions molaires en acide et en base s'écrivent x_a et x_b .

On a aussi étudié les valeurs de ϵ_0 et ϵ_{a1} du mélange équimolaire acide-base en fonction de la température. On constate dans la troisième ligne du tableau XVIII que $\epsilon_0 / \epsilon_{a1}$ croît à température décroissante.

L'hypothèse de travail la plus simple est alors d'admettre qu'une partie de l'acide perchlorique a disparu, que cette disparition est plus faible à basse température et que la proportion d'acide disparu est d'autant plus forte que la concentration relative acide-base est plus faible. Tout se passerait alors comme si dans les solutions la concentration globale en acide perchlorique avait diminué dans le rapport $\epsilon_0 / \epsilon_{a1}$.

La constance de k_1 calculée dans ces conditions est alors une bonne présomption de la qualité de l'hypothèse.

TABLEAU XVIII

Constantes d'équilibre à différentes températures, calculées en tenant compte de l'autodécomposition de HClO_4 .

t °C X_{HClO_4}	+ 25 0,5017	+ 15,5 0,5267	+ 4,5 0,5020	— 10,3 0,4979	— 19,5 0,5165
$\epsilon_0 / \epsilon_{a1}$	116/134	121/135	126/138	134/144	148/150
$k_1^*(fm^{-1})$	368 343 357 372 343 357 331 254	503 515 482 476 490 460 441 383	715 770 717 734 667 693 717 704	1 303 1 359 1 353 1 410 1 425 1 250 1 284 1 309	2 317 2 565 2 595 2 714 2 466 2 559 2 425 2 122
$\bar{k}_1$	341 ± 31	469 ± 21	714 ± 25	1 356 ± 50	2 470 ± 108

(*) Constantes calculées pour des dilutions croissantes dans CCl_4 (haut → bas du tableau).

Les résultats de tels calculs à + 25°C sont consignés dans le tableau XVII. On constate cette fois que les séries successives d'expériences donnent des résultats aléatoires, mais très groupés et que la moyenne globale en est :

$$k_1 = 353 \pm 16 \text{ à } + 25 \text{ °C}$$

On doit donc admettre que l'hypothèse précédente est acceptable et que la présence de seulement deux particules absorbantes est vérifiée.

On dispose, par ailleurs, maintenant d'une méthode permettant de calculer k_1 à diverses températures.

CONSTANTE D'EQUILIBRE EN FONCTION DE LA TEMPERATURE
ENTHALPIE DE REACTION

Constantes d'équilibre.

Les constantes ont été calculées comme précédemment en travaillant directement avec les données expérimentales fournies par l'étude de mélanges sensiblement équimolaires HClO_4 : CH_3NO_2 , à différentes températures, les résultats obtenus sont donnés dans le tableau XVIII.

Les résultats sont assez homogènes, y figurent aussi les erreurs commises sur la détermination des constantes d'équilibre isothermes.

Enthalpie de la réaction de complexation.

La figure 19 représente le diagramme $\log k_1 = f(1/T)$, les valeurs de $\log k_1$ sont données avec leur marge d'erreur, la droite a été ajustée par la méthode des moindres carrés, la pente de cette droite conduit à la détermination de ΔH .

$$\Delta H = - 6,6 \pm 0,7 \text{ kcal/mole.}$$

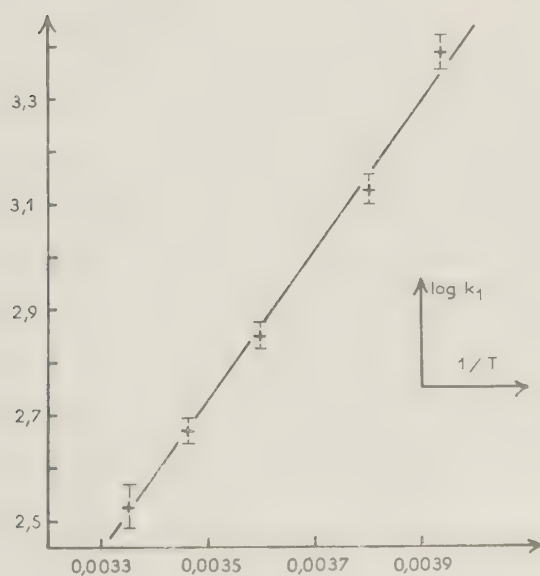


Fig. 19

Diagramme $\log k_1 = f(1/T)$.

On en déduit une série de valeurs de l'entropie de complexation qui conduit à la valeur moyenne :

$$\Delta S = - 11 \pm 2 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}.$$

CONCLUSION

En définitive, le complexe 1:1 par liaison hydrogène entre le nitrométhane et l'acide perchlorique, mis en évidence précédemment dans l'état solide, subsiste encore dans l'état liquide, lorsqu'on dilue les solutions $\text{HClO}_4\text{-MeNO}_2$ dans le tétrachlorure de carbone. Ce complexe est tellement prépondérant qu'il est impossible de mettre en évidence le composé possible $2 \text{HClO}_4\text{:MeNO}_2$.

La constante d'association varie de 341 à 2470 entre + 25 et - 19,5°C, ce qui conduit à une enthalpie de -6,6 kcal/mole et une entropie de -11 cal.mole⁻¹. degré⁻¹ ; ceci pour un déplacement de fréquence $\Delta\nu_s = \nu_{\text{OH}}(\text{libre}) - \nu_{\text{OH}}(\text{lié})$ de 378 cm⁻¹.

Ces résultats entrent tout à fait dans le cadre des complexations acide-base par liaison hydrogène et sont, en particulier, du même ordre de grandeur que ceux indiqués par PIMENTEL (1) pour le couple phénol-hexaméthylenetriamine ($\Delta\nu_s = 342 \text{ cm}^{-1}$; $\Delta H = - 6,9 \text{ kcal/mole}$; $\Delta S = - 13,6 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}$) où l'acide est plus faible que HClO_4 , mais la base plus forte que le nitrométhane. Si l'on note, toujours d'après PIMENTEL, que le même acide, le phénol, donne avec la base plus faible, l'éther, $\Delta\nu_s = 270 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta H = - 3,7 \text{ kcal/mole}$, $\Delta S = -7,6 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}$, et avec la base plus forte N,N diméthylacétamide $\Delta\nu_s = 321 \text{ cm}^{-1}$, $\Delta H = -7,7 \text{ kcal/mole}$ et $\Delta S = -14,8 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}$.

On voit que l'association entre HClO_4 et MeNO_2 est relativement forte et ceci justifierait le choix de l'acide perchlorique comme acide de référence dans l'étude de la basicité relative des bases les plus faibles.

Dans cette étude d'associations moléculaires, l'acide perchlorique présente l'avantage d'être non autoassocié, mais l'inconvénient d'être peu stable thermiquement, ce qui conduit à l'introduction d'un mode de calcul tenant compte d'une certaine autodécomposition en cours de préparation des mélanges.

CHAPITRE II

Interaction acide nitrique - nitrométhane

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que le nitrométhane, base faible, est complexé par l'acide perchlorique, acide fort. Il se forme un composé 1:1 stable par liaison hydrogène de force moyenne entre le groupe hydroxyle de l'acide et le groupe nitro de la base.

Il a paru intéressant d'étudier l'interaction de MeNO_2 et d'un acide plus faible tel que l'acide nitrique. Il faut, dès maintenant, indiquer que dans ce dernier cas, les phénomènes rencontrés peuvent être plus complexes puisque les deux acides HClO_4 et HNO_3 ont des comportements fondamentalement différents ; en effet, si HClO_4 est toujours monomère (17) , HNO_3 est, par contre, autoassocié à l'état pur et même en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Comme le précédent, ce chapitre est décomposé en trois sous-chapitres.

Le premier est consacré à l'étude des équilibres liquide-solide du binaire acide-base et fait apparaître l'existence d'un composé 1:1 unique.

Le second a trait à l'étude spectroscopique i.r. et Raman de ce composé dans l'état solide, qui met en évidence la formation d'une liaison hydrogène relativement faible.

Enfin, le troisième sous-chapitre a pour objet l'étude quantitative spectroscopique de la liaison hydrogène et les calculs thermodynamiques qui s'y rapportent.

SOUS-CHAPITRE IIa

Equilibres liquide-solide
dans le système $\text{HNO}_3\text{-CH}_3\text{NO}_2$

Le diagramme des équilibres liquide-solide est représenté sur la figure 20. Il révèle l'existence d'un composé unique, le composé 1:1 à fusion congruente à $-58,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

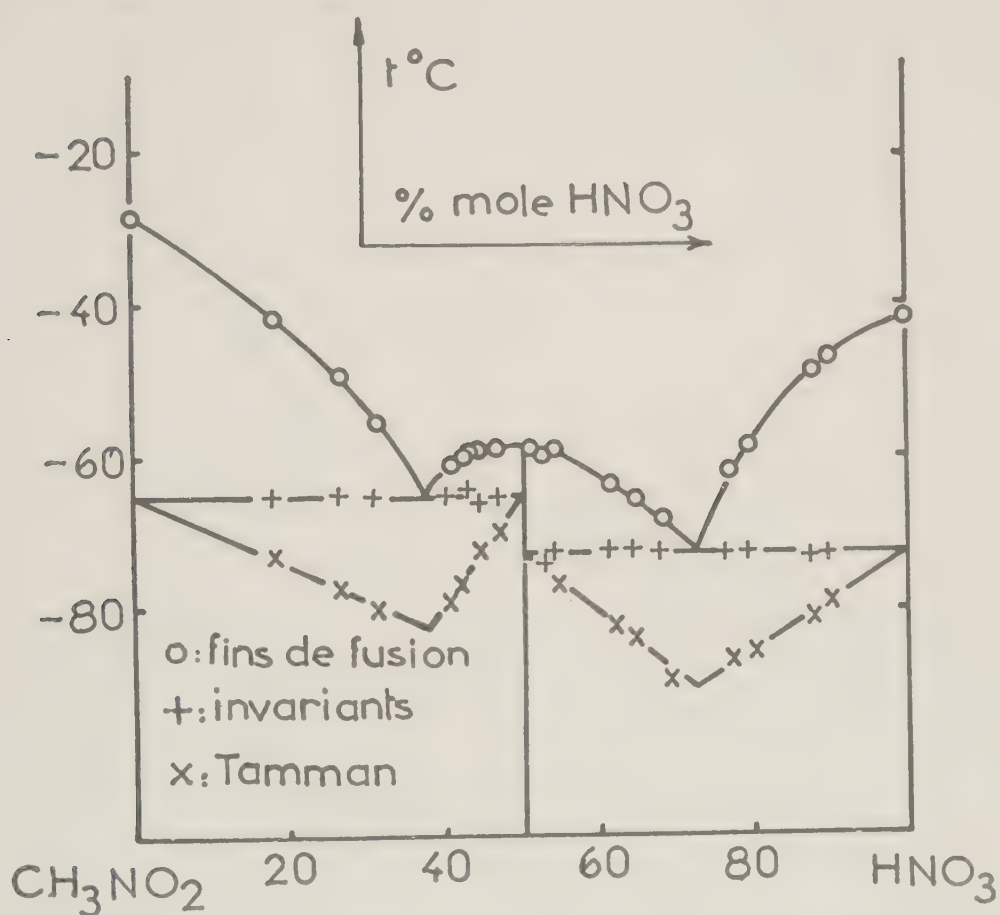
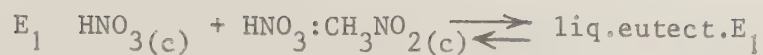


Fig. 20 Equilibres liquide-solide du système
 $\text{HNO}_3 - \text{CH}_3\text{NO}_2$.

Deux eutectiques stables sont identifiés :



$$t_{E_1} = - 72,5 \pm 0,3^\circ\text{C} ; \text{HNO}_3:72,5 \pm 0,4\% \text{ mole.}$$



$$t_{E_2} = - 65,0 \pm 0,2^\circ\text{C} ; \text{HNO}_3:37,0 \pm 0,3 \% \text{ mole.}$$

Il convient de signaler que $\text{HClO}_4:\text{MeNO}_2$ fond à $- 59,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, ce qui traduit une analogie des stabilités de ces deux composés, si l'un est un composé à liaison hydrogène, il est vraisemblable que le second le soit aussi.

SOUS-CHAPITRE IIb

Spectroscopie de vibrations
du composé $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$

Les spectres i.r. et Raman des composés hydrogéné ($\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$) et deutériés ($\text{HNO}_3 : \text{CD}_3\text{NO}_2$ et $\text{DNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$), enregistrés à -180°C entre 4000 et 200 cm^{-1} sont représentés sur les figures 21 et 22.

Non-existence d'un composé ionique.

Sur les spectres Raman, n'apparaissent pas les vibrations de l'ion nitrate (ν_1, ν_3, ν_4), ceci est très net pour la vibration totalement symétrique ν_1 attendue vers 1050 cm^{-1} et d'ordinaire très intense en Raman.

Ce composé n'est donc pas ionique, et l'hypothèse réactionnelle conduisant, comme pour le composé $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$, à la formation d'une liaison hydrogène, doit être envisagée. Dans ce cas, les caractéristiques de la formation de la liaison hydrogène doivent être retrouvées.

Les évolutions respectives des bandes de vibrations de l'acide et de la base complexés ont été étudiées, elles sont consignées dans le tableau XIX.

On constate immédiatement que le déplacement de la vibration de valence ν_{OH} de l'acide est très faible ; effectivement, de 3050 cm^{-1} pour HNO_3 , ν_{OH} glisse à 3000 cm^{-1} pour l'acide complexé dans les spectres des composés $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ ou $\text{HNO}_3 : \text{CD}_3\text{NO}_2$, $\Delta\nu = 50\text{ cm}^{-1}$ contre $\Delta\nu = 590\text{ cm}^{-1}$ dans $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$.

Pour l'acide deutérié, on n'observe par contre aucune évolution ; il faut signaler toutefois que la bande ν_{OD} est large et son maximum mal défini, elle est localisée cependant vers 2300 cm^{-1} , comme pour l'acide pur ; le rapport isotopique $\rho = 1,30$ est convenable.

Dans le composé $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ cristallisé, doivent donc exister des liaisons hydrogène dont la force ne serait que peu supérieure à celle observée pour HNO_3 . Quoiqu'il en soit, la compétition entre ces deux modes de liaisons hydrogène ($\text{CH}_3\text{NO}_2 \dots \text{HNO}_3$ et $\text{HNO}_3 \dots \text{HNO}_3$) est en faveur de la formation dans l'état solide du composé 1:1.

Les déplacements de fréquences de l'acide complexé par rapport à l'acide pur doivent, a priori, être bien plus faibles que ceux observés dans le cas de l'acide perchlorique.

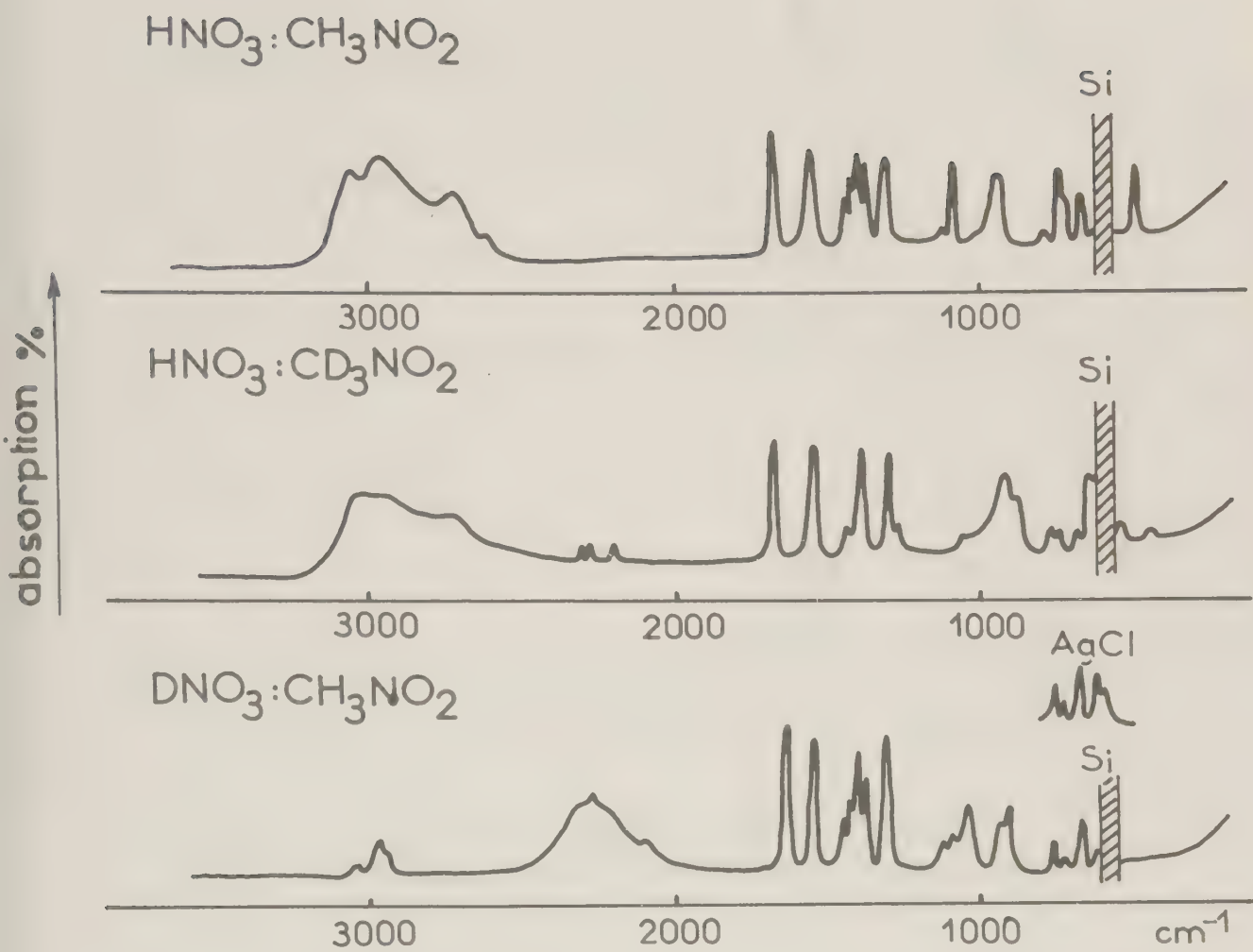


FIG. 21 SPECTRES I.R. ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1} DES COMPOSES $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$, $\text{HNO}_3:\text{CD}_3\text{NO}_2$ ET $\text{DNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ CRISTALLISES.

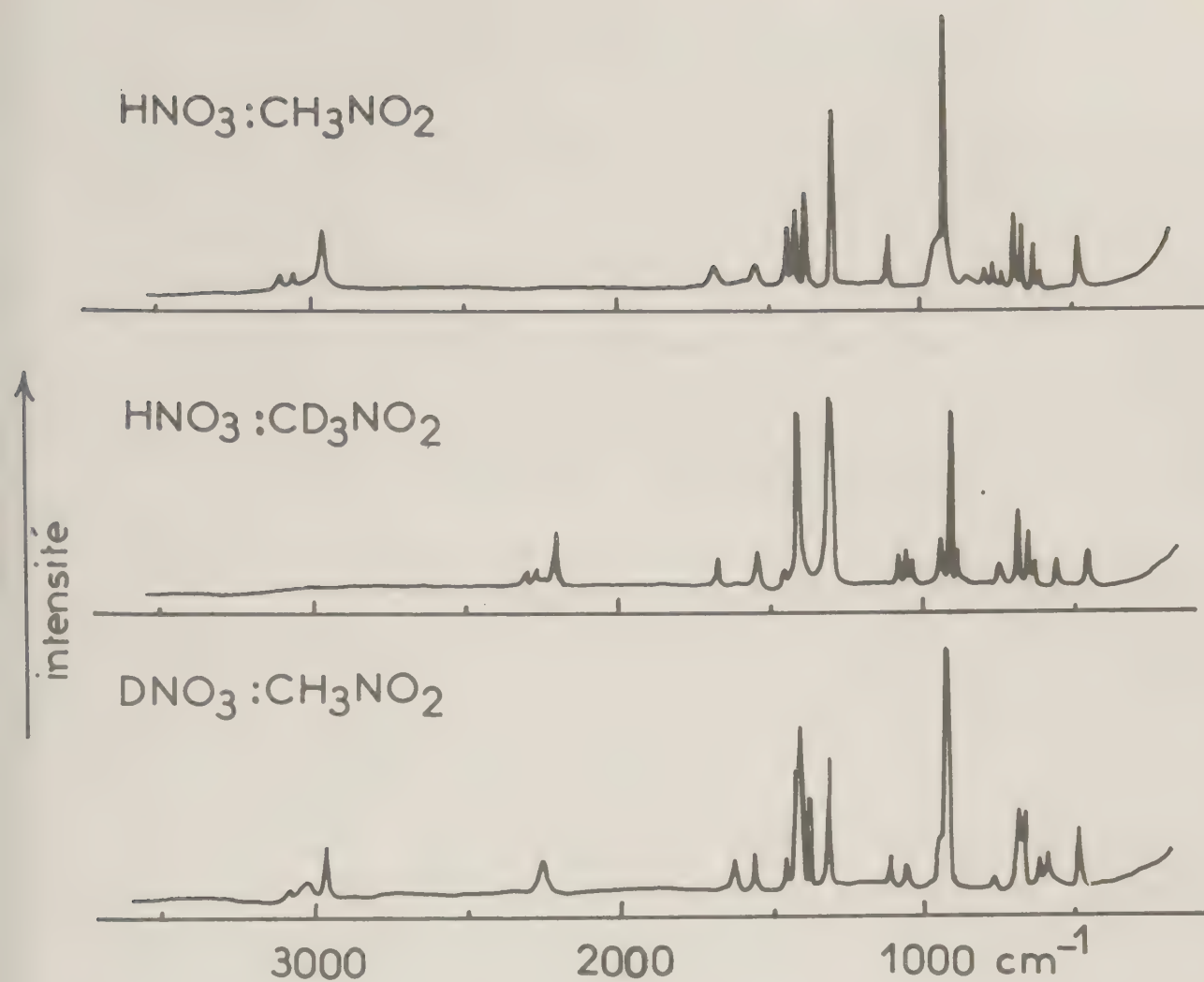


FIG. 22 SPECTRES RAMAN ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1} DES COMPOSES
 $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$, $\text{HNO}_3:\text{CD}_3\text{NO}_2$ ET $\text{DNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ CRISTALLISES.

VIBRATIONS DE L'ACIDE NITRIQUE COMPLEXE

Les évolutions de toutes les fréquences caractéristiques des vibrations de HNO_3 sont analysées successivement : tout d'abord, celles du groupement OH, puis celles du groupement NO_2 .

Vibration de valence νOH .

Comme celà a été observé précédemment, νOH ne glisse que de 50 cm^{-1} , la bande correspondante est aussi large que celle de HNO_3 cristallisé, on y note également la présence d'un sous-maximum à 2740 cm^{-1} . Cet épaulement est attribué à la bande B observée par HADZI (64) et par nous-mêmes dans le cas du composé $\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{NO}_2$.

La bande B est due, comme pour HNO_3 cristallisé, à une résonance de Fermi entre νOH et $2\delta\text{OH}$; en effet, dans la suite de ce travail, δOH sera localisée à 1430 cm^{-1} , il est concevable que l'harmonique $2\delta\text{OH}$ soit attendue à 2830 cm^{-1} , fréquence correspondant au creux observé dans l'absorption totale.

Vibration de déformation dans le plan, δOH .

La déformation δOH est localisée à 1430 cm^{-1} dans le spectre i.r. du composé $\text{HNO}_3:\text{CD}_3\text{NO}_2$, elle n'est pas observée dans celui de $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$, en raison de l'interférence des vibrations de déformations du groupe CH_3 ; en Raman, où les raies sont plus fines, elle apparaît plus faiblement à cette même fréquence.

Dans le spectre i.r. de $\text{DNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$, la bande à 1050 cm^{-1} est attribuée à δOD avec un rapport isotopique $\rho = 1,37$. $\Delta\delta\text{OH}$ est donc de l'ordre de 16 cm^{-1} contre 50 cm^{-1} pour HClO_4 .

Vibration de déformation hors du plan, γOH .

La bande observée à 785 cm^{-1} dans le spectre i.r. de $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ n'existe pas dans celui du composé $\text{DNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$, il lui correspond par contre un épaulement à la bande à 630 cm^{-1} ($\sim 600\text{ cm}^{-1}$), le rapport isotopique approximatif de 1,30 est convenable et permet d'attribuer cette bande à γOD . $\Delta\gamma\text{OH}$ est de l'ordre de 45 cm^{-1} contre 275 cm^{-1} , comparé à HClO_4 .

Vibrations de valence du groupe NO_2 .

On remarque nettement une élévation de la fréquence des vibrations de valence symétrique $\nu_s\text{NO}_2$ et antisymétrique $\nu_{as}\text{NO}_2$ par rapport à celles de l'acide pur. En effet, $\nu_{as}\text{NO}_2$ glisse de 1663 à 1680 cm^{-1} dans le complexe alors que $\nu_s\text{NO}_2$ glisse de 1245 à 1300 cm^{-1} .

TABLEAU XIX

Fréquences fondamentales i.r. et Raman des composés

 $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$, $\text{HNO}_3:\text{CD}_3\text{NO}_2$ et $\text{DNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ cristallisés

Modes de vibrations	$\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ i.r. R	$\text{HNO}_3:\text{CD}_3\text{NO}_2$ i.r. R	$\text{DNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ i.r. R	CH_3NO_2 i.r.	CD_3NO_2 i.r.	HNO_3 i.r.	DNO_3 i.r.
ν_{OH}	3000	-	2300	2250		3050	2300
ν_{CH_3} as	-	3085	-	3085	2295		
ν_{CH_3} as	-	3055	3050	3055	2290		
ν_{CH_3} s	-	2970	2970	2975	2200		
$\nu_{\text{NO}_2}(\text{HNO}_3)$ as	1680	1690	1635	1630		1663	1600
$\nu_{\text{NO}_2}(\text{MeNO}_2)$ as	1550	1555	1552	1558	1544		
$\nu_{\text{NO}_2}(\text{MeNO}_2)$ s	1402	1407	1403	1405	1393		
$\nu_{\text{NO}_2}(\text{HNO}_3)$ s	1300	1298	1312	1315		1245	1340
δ_{OH}	-	-	1050	-		1414	1060
δ_{CH_3} as	1425	1430	1430	1430	1030		
δ_{CH_3} as	1410	1413	1415	1408	1020		
δ_{CH_3} s	1377	1380	1380	1380	1080		
$\rho_{\parallel}\text{CH}_3$	1120	-	1120	-	935		
$\rho_{\perp}\text{CH}_3$	1097	1107	1100	1110	895		
$\delta_{\text{NO}_2}(\text{HNO}_3)$ s	-	940	940	940		958	955
ν_{CN}	930	924	910	908	880		
$\rho_{\perp}\text{NO}_2(\text{HNO}_3)$	750	765	770	780		772	774
$\nu_{\text{N}}(\text{OH})$	730	735	740	-		708	703
γ_{OH}	785	790	-	590		740	530
$\delta_{\text{NO}_2}(\text{MeNO}_2)$ s	670	667	650	668	630		
$\delta_{\text{ON}}(\text{OH})$	-	686	685	680		640	608
$\rho_{\perp}\text{NO}_2(\text{MeNO}_2)$	-	630	615	615	545		
$\rho_{\parallel}\text{NO}_2(\text{MeNO}_2)$	495	492	440	448	435		

Ceci s'explique aisément par le fait que dans l'acide nitrique pur cristallisé, existent des liaisons hydrogène entre les différents groupes hydroxyles et nitro, les fréquences correspondantes ν_s et $\nu_{as} \text{NO}_2$ y sont donc abaissées. Par complexation avec la base, les groupes nitro sont libérés, les fréquences remontent. Notons que pour les vibrations νClO de HClO_4 , aucun glissement n'est observé, ce qui est lié bien entendu au caractère monomère de HClO_4 à l'état pur.

Autres vibrations de l'acide.

Pour la même raison, $\delta_s \text{NO}_2$, déformation symétrique de NO_2 , a une fréquence moins élevée dans le complexe que dans l'acide pur (940 contre 958 cm^{-1}).

La vibration de valence $\nu \text{N}(\text{OH})$ apparaît à une fréquence légèrement supérieure (730 cm^{-1} pour le complexe, contre 708 cm^{-1} pour l'acide pur).

Il en est de même pour la fréquence de $\delta \text{ON}(\text{OH})$ qui remonte de 46 cm^{-1} , alors que la vibration ρNO_2 n'est pratiquement pas perturbée.

En conclusion, les évolutions des fréquences observées, concrétisées par l'abaissement de 50 cm^{-1} de la fréquence de νOH , l'élévation de 16 et 45 cm^{-1} des fréquences de δOH et γOH , l'élévation des fréquences de ν_s et $\nu_{as} \text{NO}_2$ et l'abaissement relatif de celle de $\delta_s \text{NO}_2$, sont en faveur de l'existence d'une liaison hydrogène entre le proton de l'acide et le groupement nitro de la base. Cette liaison hydrogène doit être légèrement plus forte que celle qui existe dans le cristal d'acide nitrique.

Il reste à étudier l'influence de cette liaison sur les vibrations de la base.

VIBRATIONS DE LA BASE COMPLEXEE

Un premier examen permet de montrer que les vibrations de MeNO_2 sont peu perturbées, ce qui était prévisible puisque pour $\text{HClO}_4:\text{MeNO}_2$, elles le sont très peu.

Vibrations du groupement nitro.

Les déplacements correspondants n'excèdent pas une dizaine de cm^{-1} , comme on peut en juger sur le tableau XIX, ils ne sont donc pas plus importants que ceux provoqués par le remplacement de CH_3 par CD_3 . Si l'on fait une comparaison entre les complexes $\text{HNO}_3:\text{CD}_3\text{NO}_2$ et $\text{HClO}_4:\text{CD}_3\text{NO}_2$, les glissements de $\nu_s \text{NO}_2$ et $\nu_{as} \text{NO}_2$ sont de + 7 et de -4 contre -13 et 0 cm^{-1} .

Vibrations du groupement méthyle.

Les glissements des fréquences des vibrations de valence du groupe méthyle sont faibles, il en est de même pour les vibrations de déformations et de rotations. Pour les vibrations de valence, ces glissements sont de l'ordre de 5 cm^{-1} , alors que pour les déformations δCH_3 , ils sont légèrement plus importants, en particulier, pour une des déformations antisymétriques $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ ($+12\text{ cm}^{-1}$). Le phénomène inverse est observé pour $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ du complexe $\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{NO}_2$ (-11 cm^{-1}), il faut y voir certainement là l'influence de couplages et ces glissements ne sont, en fait, pas tellement significatifs.

SOUS-CHAPITRE IIc

Etude de l'équilibre de formation
du complexe $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ en solvant neutre

La méthode utilisée, décrite en détail dans le travail précédent, consiste à étudier quantitativement, par spectroscopie i.r., la vibration de valence ν_{OH} de l'acide nitrique dans des solutions $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2 - \text{CCl}_4$ à forte concentration en CCl_4 .

L'étude quantitative de l'équilibre de ce complexe semble a priori plus difficile que celle du complexe $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$. En effet, CH_3NO_2 est là aussi légèrement autoassocié en solution, l'acide nitrique l'est lui aussi, contrairement à l'acide perchlorique toujours monomère. Cependant, l'acide nitrique moins fort que l'acide perchlorique ne présente pas de réactions secondaires de décompositions avec le nitrométhane, ce qui permet d'utiliser la méthode de calcul la plus simple qui ne fait pas intervenir le taux de décomposition de l'acide.

La dilution dans un solvant inerte, du mélange $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$ permet de rompre la liaison hydrogène, donc de déplacer l'équilibre suivant vers la droite:



Le déplacement est d'autant plus important que la dilution est grande ; on doit pouvoir reconnaître alors différents types de vibreurs OH de l'acide : les vibreurs OH liés par liaison hydrogène et les vibreurs OH libres.

Sur la figure 23 est représenté le spectre, entre 3600 et 2800 cm^{-1} , de solutions à diverses concentrations dans CCl_4 , d'un mélange équimolaire $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$, à $+25,5^\circ\text{C}$.

Il apparaît à 2932 cm^{-1} , une bande que l'on retrouve dans le spectre de CH_3NO_2 et qui est attribuée à $\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$; à 2976 cm^{-1} , on note une bande relative à une combinaison de HNO_3 , $\nu_{\text{as}} \text{NO}_2 + \nu_{\text{s}} \text{NO}_2$.

Centrée à 3263 cm^{-1} , apparaît une bande large attribuée à ν_{OH} lié dans le complexe $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$.

On remarque ensuite à 3367 cm^{-1} , une bande de faible intensité caractéristique de la présence du dimère d'acide nitrique et attribuée également à ν_{OH} lié dans ce dimère.

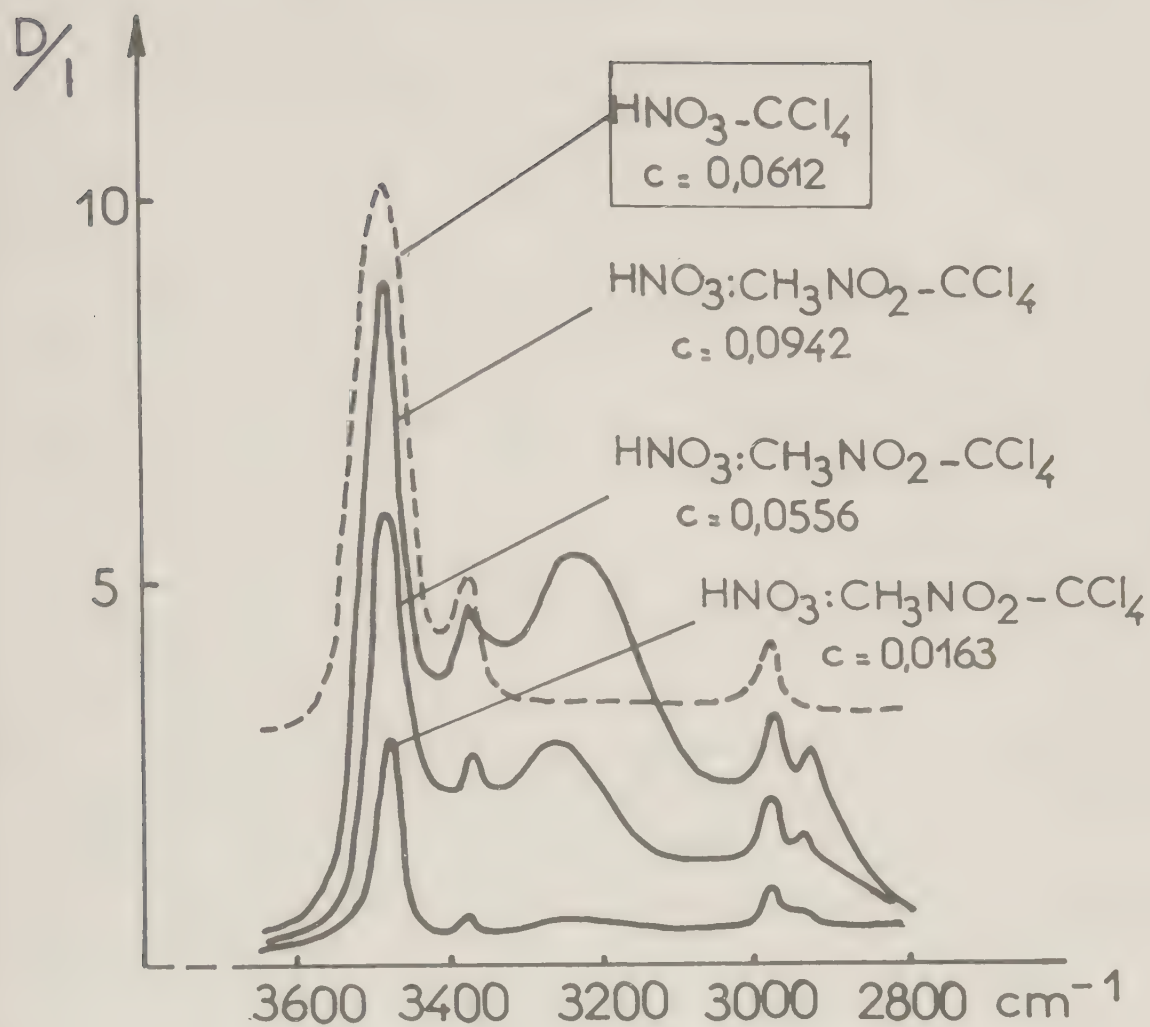


FIG. 23 BANDE OH DE L'ACIDE NITRIQUE ET DU COMPOSE $\text{HNO}_3\text{:CH}_3\text{NO}_2$ EN SOLUTION DANS CCl_4 .

Il apparaît enfin à 3484 cm^{-1} , une bande fine attribuée sans ambiguïté aux vibreurs OH libres du monomère et des bouts de chaînes des polymères de l'acide non complexé (dimères et trimères ouverts comme celà apparaît pour des solutions de HNO_3 (seul) dont le spectre est comparé sur la figure 23 à celui du complexe).

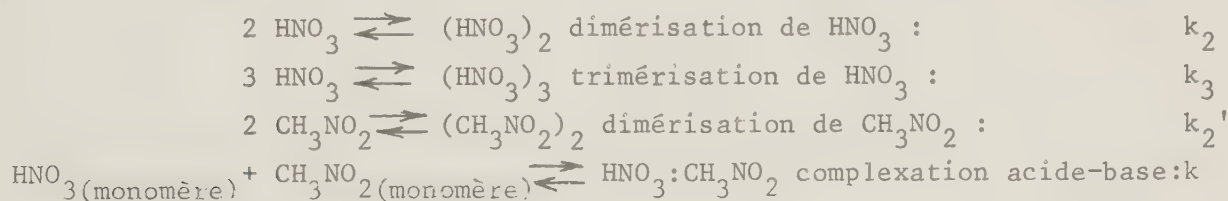
CALCUL DE LA CONSTANCE DE COMPLEXATION

Le problème paraît au premier abord assez complexe. En effet, on a vu que HNO_3 , se décomplexant de CH_3NO_2 , a tendance à s'autoassocier dans les solutions comme il le fait lorsqu'il est seul. Ceci était tout à fait prévisible, car le travail précédent a montré que les deux liaisons hydrogène ($\text{HNO}_3 \dots \text{HNO}_3$, et $\text{CH}_3\text{NO}_2 \dots \text{HNO}_3$) étaient de forces comparables.

Il est normal de penser que dans les solutions ternaires $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2\text{-CCl}_4$, l'acide nitrique décomplexé est retrouvé sous les trois formes suivantes : monomère, dimère ouvert, trimère ouvert. Il convient de signaler que la forme monomère doit prédominer aux faibles concentrations.

La deuxième difficulté qui se présente est que le nitrométhane est lui aussi autoassocié ; certes, cette autoassociation, comme on l'a montré précédemment est faible, mais néanmoins, nous en tiendrons compte.

Dans de telles solutions, il est donc nécessaire d'envisager les équilibres suivants :



k_2, k_3, k_2' et k sont les constantes relatives à ces équilibres. La constante d'équilibre du complexe 1:1 s'écrit :

$$k = x_{c1}/x_{a1} \cdot x_{b1} \quad (1)$$

x_{c1} : fraction molaire du complexe 1:1 dans CCl_4 .

x_{a1} : fraction molaire du monomère HNO_3 dans CCl_4 .

x_{b1} : fraction molaire du monomère CH_3NO_2 dans CCl_4 .

Il est nécessaire de faire, ici, l'hypothèse suivante :

Ces solutions très diluées peuvent être considérées comme idéales, les équilibres d'autoassociation des constituants sont thermodynamiquement les mêmes que ceux étudiés pour des solutions diluées dans CCl_4 de ces mêmes constituants à l'état pur. Les constantes d'équilibre doivent donc être sensiblement les mêmes.

k_2, k_3, k_2' , calculées dans un travail précédent sont exprimées en fractions molaires :

$$\begin{aligned} k_2 &= 11 \\ k_3 &= 410 \\ k_2' &= 13 \end{aligned}$$

Si l'on appelle x_a et x_b , les fractions molaires totales en acide et en base, on peut écrire, compte-tenu des différents équilibres :

$$\begin{aligned} x_a &= x_{a1} + 2k_2 x_{a1}^2 + 3k_3 x_{a1}^3 + x_{c1} \\ x_b &= x_{b1} + 2k_2' x_{b1}^2 + x_{c1} \end{aligned}$$

on en déduit x_{c1} et x_{b1}

$$x_{c1} = x_a - (x_{a1} + 2k_2 x_{a1}^2 + 3k_3 x_{a1}^3) \quad (2)$$

$$x_{b1} = \frac{-1 + (1 - 8k_2' (x_a - x_b - (x_{a1} + 2k_2 x_{a1}^2 + 3k_3 x_{a1}^3)))^{1/2}}{4k_2'} \quad (3)$$

La constante de complexation acide-base s'écrit :

$$k = \frac{4k_2' (x_a - (x_{a1} + 2k_2 x_{a1}^2 + 3k_3 x_{a1}^3))}{x_{a1} (-1 + (1 - 8k_2' (x_a - x_b - (x_{a1} + 2k_2 x_{a1}^2 + 3k_3 x_{a1}^3)))^{1/2})} \quad (4)$$

Loi de Beer-Lambert et calcul de la concentration en monomère libre.

La bande fine observée sur la figure 23 à 3484 cm^{-1} est attribuée aux vibrateurs OH libres (monomère, dimère et trimère ouverts).

La mesure de l'absorbance D/l de cette bande permet le calcul de la concentration c_{OH}° en vibrateurs libres dans les solutions :

$$D/l = \epsilon_0 c_{OH}^{\circ} \quad (\text{loi de Beer Lambert}) \quad (5)$$

ϵ_0 est le coefficient d'extinction moléculaire moyen des vibreurs OH libres, il est déterminé pour des solutions d'acide (seul), infiniment diluées dans CCl_4 .

c_{OH}° est calculé d'après (5) pour chaque dilution du mélange, il est aisé de passer alors des molarités c_{OH}° aux fractions molaires x_{OH}° .

On sait d'autre part, que x_{OH}° est la somme de tous les vibreurs libres :

$$x_{OH}^{\circ} = x_{al}^{\circ} + k_2 x_{al}^2 + k_3 x_{al}^3 \quad (6)$$

x_{al} est alors calculable à partir de x_{OH}° , ce qui permet la détermination de la constante k d'après la relation (4).

La constante de complexation a été calculée à +25,5°C pour diverses concentrations acide-base et différentes dilutions dans CCl_4 . Les constantes sont données dans le tableau XX avec leur marge d'erreur. On note qu'entre $X_{HNO_3} = 0,286$ et 0,570. La constante d'équilibre varie très peu. Ceci n'est pas le cas pour le complexe $HClO_4 : CH_3NO_2$ où entre $X_{HClO_4} = 0,282$ et 0,638, k varie de 425 à 744, si l'on n'utilise pas la méthode de calcul tenant compte de la décomposition de $HClO_4$.

Ici, la méthode simple, décrite ci-dessus, semble convenir fort bien aux calculs des constantes de complexation.

Ces constantes seront calculées à différentes températures pour une concentration acide-base sensiblement équimolaire.

Tableau XX
Constantes d'équilibre à + 25,5°C

X_{HNO_3}	0,2863	0,3918	0,4750	0,5247	0,5700
$\epsilon_0 = 140$	83	62	87	100,5	87
$k^* (fm^{-1})$	58	61	85	91	71
	65	72	83	84	98
	57	103	75,5	96	190
	60	79	100	94,7	60
	36	78	82	90,5	94
	114	269	122	88	68
	158	289	174	119	175
$\bar{k}$	73 ± 19	76 ± 16	90 ± 8	94 ± 8	80 ± 14
* constantes calculées pour des dilutions croissantes dans CCl_4 (haut → bas du tableau)					

CONSTANTE DE COMPLEXATION
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE

*Calcul de l'enthalpie et de l'entropie
de la formation de la liaison hydrogène*

La constante k a été calculée aux températures suivantes :

- $20,5 \pm 0,1$; - $10,7 \pm 0,1$; - $0,6 \pm 0,1$; $8,5 \pm 0,1$ et $25,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Tableau XXI

Constantes d'équilibre à différentes températures

$t^\circ\text{C}$	+ 25,5	+ 8,5	- 0,6	- 10,7	- 20,5
X_{HNO_3}	0,475	0,535	0,556	0,443	0,535
ϵ_0	140	139	143	144	150
$k^* (\text{fm}^{-1})$	87	142	158	247	275
	85	132	139	211	249
	83	109	137	191	249
	75,5	118	155	161	249
	100	105	111	181	264
	82	100	105	125	229
	122	186	121	167	247
	174	235	159	140	279
$\bar{k}$	90 ± 8	117 ± 15	135 ± 17	177 ± 15	255 ± 13
* Constantes calculées pour des dilutions croissantes dans CCl_4 (haut $\rightarrow$ bas du tableau)					

La variation du logarithme de la constante en fonction de l'inverse de la température est donnée sur la figure 24.

On note que cette variation est à peu près linéaire, ce qui confirme bien la validité des hypothèses formulées précédemment.

A partir de la pente de la droite $\log k = f(1/T)$, on parvient aux résultats suivants :

$$\Delta H = - 3,5 \pm 0,4 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

$$\Delta S = - 3 \pm 1 \text{ cal.mole}^{-1}.\text{degré}^{-1}$$

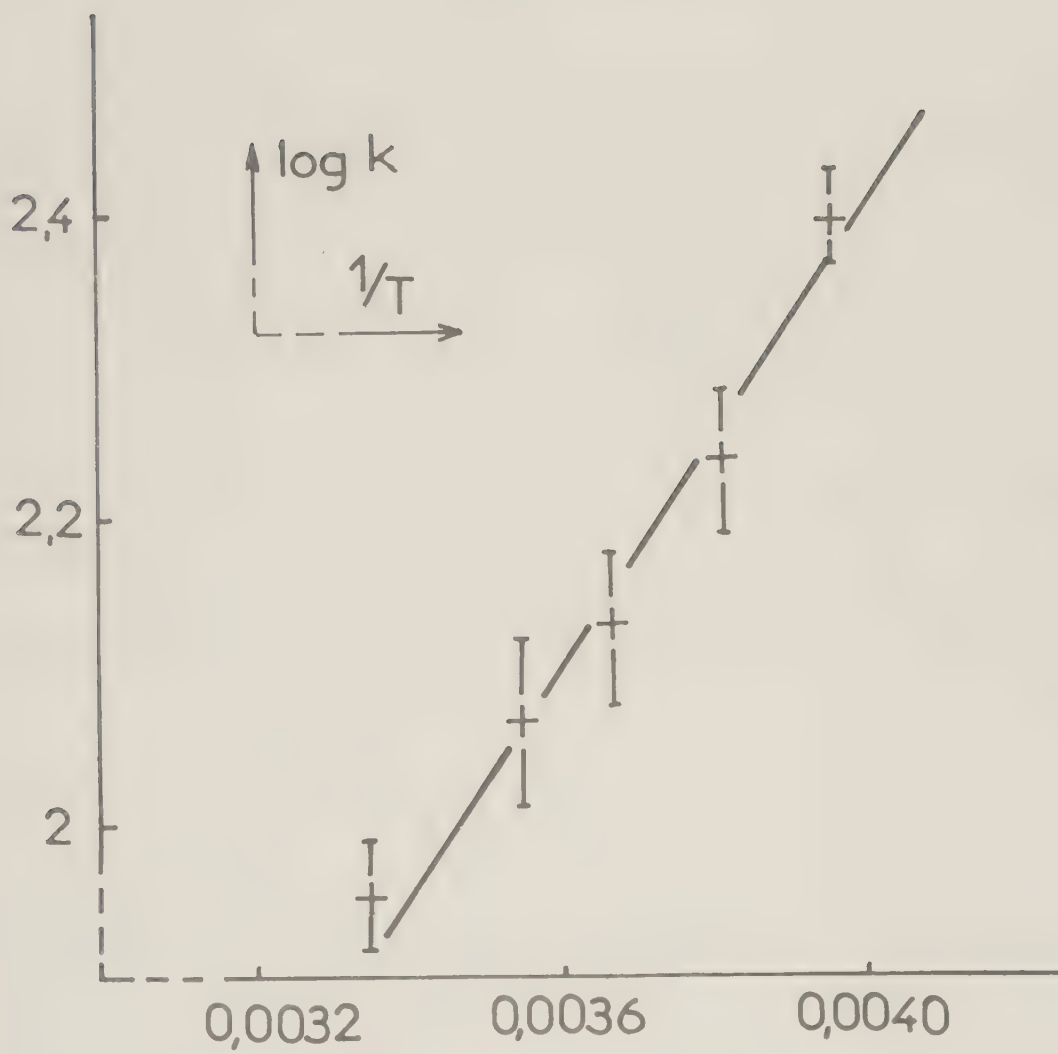


Fig. 24 Diagramme $\log k = f(1 / T)$

CONCLUSION GENERALE

L'ensemble de ce travail a permis de montrer l'existence d'un composé 1:1 entre HNO_3 et CH_3NO_2 du même type que celui formé entre HClO_4 et la même base. Le mode d'interaction mis à jour est la formation d'une liaison hydrogène entre le groupement OH de l'acide et le groupe nitro de la base.

L'enthalpie de cette liaison hydrogène, mesurée en solution dans CCl_4 , est plus faible que celle du complexe $\text{HClO}_4:\text{CH}_3\text{NO}_2$.

$$(\Delta H_{\text{HNO}_3} = -3,5 \text{ kcal.mole}^{-1} \text{ pour } \Delta H_{\text{HClO}_4} = -5,6 \text{ kcal.mole}^{-1}).$$

Cependant, cette liaison hydrogène est légèrement plus énergétique que celle qui existe pour l'acide nitrique pur en solution ($\Delta H = -2,7 \text{ kcal.mole}^{-1}$).

Ces derniers résultats expliquent que dans $\text{HNO}_3:\text{CH}_3\text{NO}_2$ cristallisé, le spectre de vibrations de HNO_3 est plus perturbé que celui de HNO_3 cristallisé.

TROISIEME PARTIE

Interactions acides - N,N-Diméthylformamide

CHAPITRE I Interaction acide perchlorique - N,N-diméthylformamide

Il a été montré précédemment que les acides perchlorique et nitrique forment avec la base très faible, le nitrométhane, un composé d'addition 1:1 par liaison hydrogène entre l'hydroxyle de l'acide et un oxygène du groupement nitro. Cette liaison est plus forte avec l'acide perchlorique qu'avec l'acide nitrique.

Dans le présent travail, l'interaction HClO_4 -N,N-diméthylformamide (DMF), base plus forte que MeNO_2 et assez voisine du diméthylsulfoxyde (DMSO), est étudiée. DMF a été choisie, car si en présence d'acides de Brönsted faibles (alcools, phénols, acides carboxyliques), les amides sont complexées en général par liaison hydrogène (65,66,67), elles sont protonées par des donneurs de protons beaucoup plus forts (acides chlorhydrique, sulfurique et fluorosulfurique) (68,69). On possède, par ailleurs, d'intéressants renseignements sur la protonation de DMF par HF, dûs à COUZI et HUONG (70), alors que la protonation de l'acétonitrile par HClO_4 vient d'être étudiée par IKEDA, KISHI et KINUGASA (71).

Ce travail débute par une détermination des équilibres liquide-solide du binaire acide-base. Celle-ci fait apparaître l'existence des deux composés HClO_4 :DMF et HClO_4 : 2 DMF.

Par la suite, nous avons abordé l'étude spectroscopique des vibrations en i.r. et Raman, de ces deux composés.

L'étude quantitative de l'équilibre de formation de ces deux composés n'a pu être effectuée en raison de leur insolubilité totale dans le tétrachlorure de carbone.

SOUS-CHAPITRE Ia

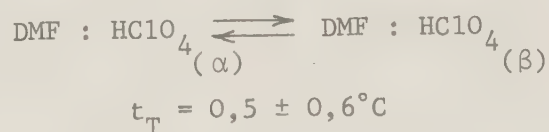
Equilibres liquide-solide

dans le système HClO_4 -N,N-diméthylformamide

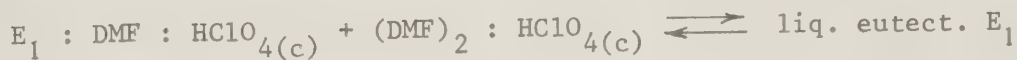
Le binaire a été étudié entre 0 et 50 % en mole d'acide perchlorique, l'étude de l'autre partie s'étant révélée impossible.

Le diagramme des équilibres liquide-solide est reporté sur la figure 25, il montre l'existence de deux composés définis à fusion congruente, le composé 1:1 et le composé 1:2 fondant respectivement à $125,5 \pm 0,3^\circ\text{C}$ et $42,7 \pm 0,2^\circ\text{C}$.

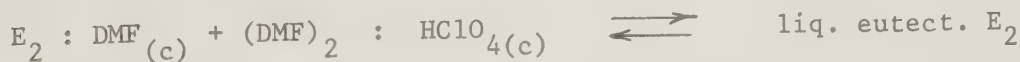
On note pour le composé 1:1, un palier de transformation dans l'état solide correspondant à l'équilibre :



Deux eutectiques stables sont identifiés :



$$t_{E_1} = 29,3 \pm 0,5^\circ\text{C} ; \text{HClO}_4 : 43 \pm 1 \% \text{ mole}$$



$$t_{E_2} = -71 \pm 1^\circ\text{C} ; \text{HClO}_4 : 5,5 \pm 0,5 \% \text{ mole}$$

La branche de liquidus entre le composé 1:2 et ce dernier eutectique est mal définie, car les solutions forment des verres non cristallisables, l'existence de ces deux composés ne fait cependant pas de doute.

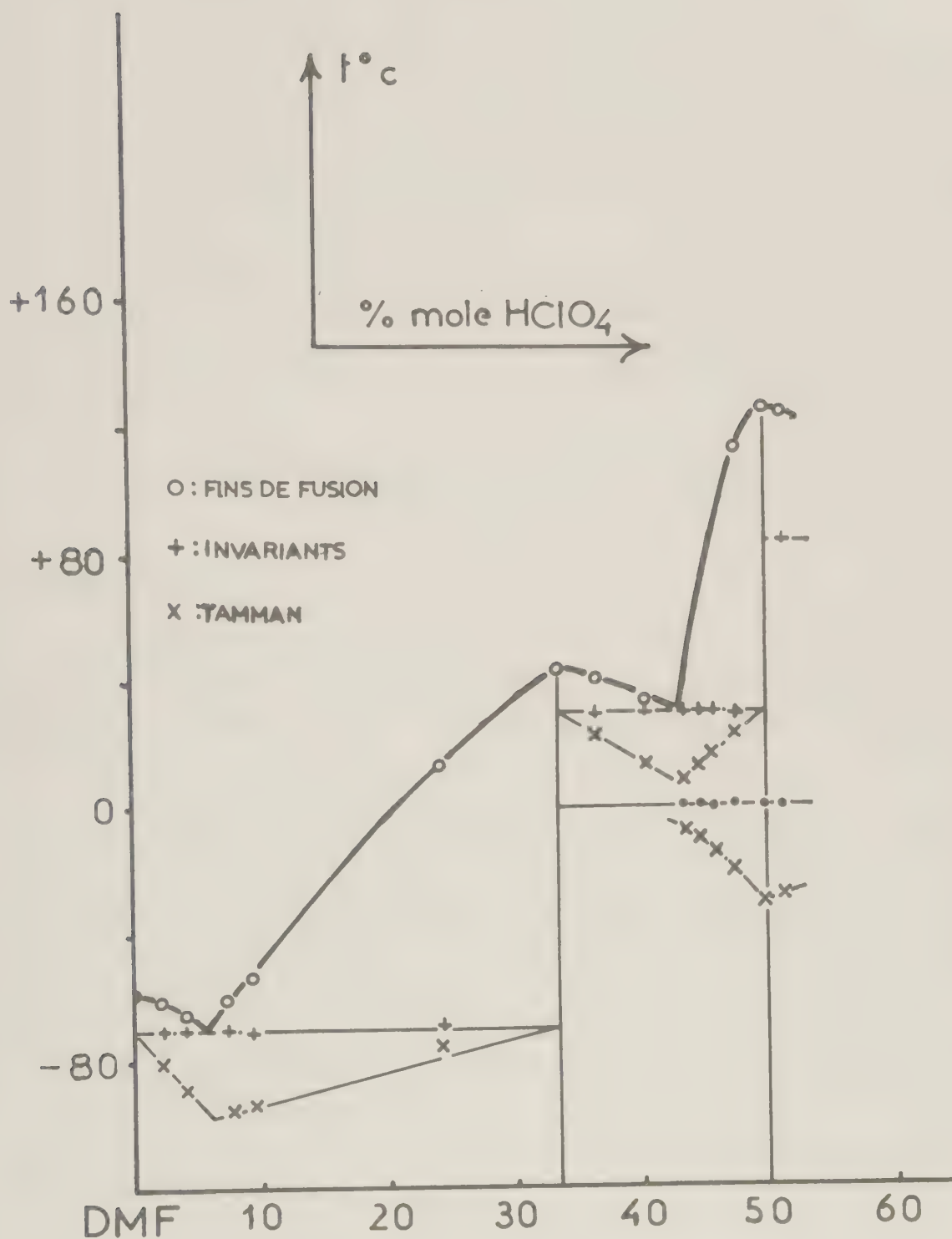


Fig. 25

Equilibres liquide-solide du système HClO_4 -DMF

SOUS-CHAPITRE Ib

Spectroscopie de vibrations
du composé HClO_4 : DMF

RESULTATS EXPERIMENTAUX

La spectroscopie i.r. a été essentiellement utilisée, la spectroscopie Raman a servi de méthode d'appoint.

Les spectres des composés 1:1 hydrogéné ($\text{DMF} : \text{HClO}_4$), totalement deutérié ($\text{DMF-d}_7 : \text{DClO}_4$), partiellement deutériés ($\text{DMF} : \text{DClO}_4$ et $\text{DMF-d}_7 : \text{HClO}_4$) ont été enregistrés à -180°C , tant en i.r. qu'en Raman, ils sont donnés dans les figures 26 et 27.

MISE EN EVIDENCE DE LA PROTONATION DE LA BASE

Ions ClO_4^- et $(\text{DMF})\text{H}^+$ (diméthylformamidium)

Existence de ClO_4^- .

Les spectres i.r. des composés 1:1 hydrogéné, totalement deutérié et partiellement deutériés, enregistrés entre 4000 et 200 cm^{-1} à -180°C sont représentés sur la figure 26, les fréquences correspondantes sont données dans le tableau XXII.

L'hypothèse de la protonation est confirmée par l'apparition dans le spectre i.r. des fréquences de vibrations de l'ion perchlorate.

Cet ion bien connu a déjà été étudié par de nombreux auteurs et en particulier, au laboratoire, par ROZIERE (72) et PASCAL (73). Si l'ion perchlorate garde la symétrie T_d , seules deux vibrations sont actives en i.r. contre quatre en Raman. Dans le cas présent, les quatre vibrations de l'ion apparaissent en i.r., à 1120 cm^{-1} , ν_3 , à 920 cm^{-1} , ν_1 , normalement interdite en i.r. ; à 620 cm^{-1} , ν_4 , et à 470 cm^{-1} , ν_2 , également interdite en i.r. ; pour ν_1 et ν_4 , les bandes correspondantes sont particulièrement intenses et il semble difficile de ne voir là qu'un effet de cristal. Il est certain que l'ion perchlorate est déformé ; il reste à chercher les causes de cette perturbation.

Existence de $(\text{DMF})\text{H}^+$.

Dans les spectres i.r. apparaît une bande intense à 1725 cm^{-1} pour $(\text{DMF})\text{H}^+$ et 1700 cm^{-1} pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$. Cette fréquence est voisine de celle observée à 1730 cm^{-1} par COUZI et HUONG (70) dans l'étude du fluorure de N,N-diméthylforma-

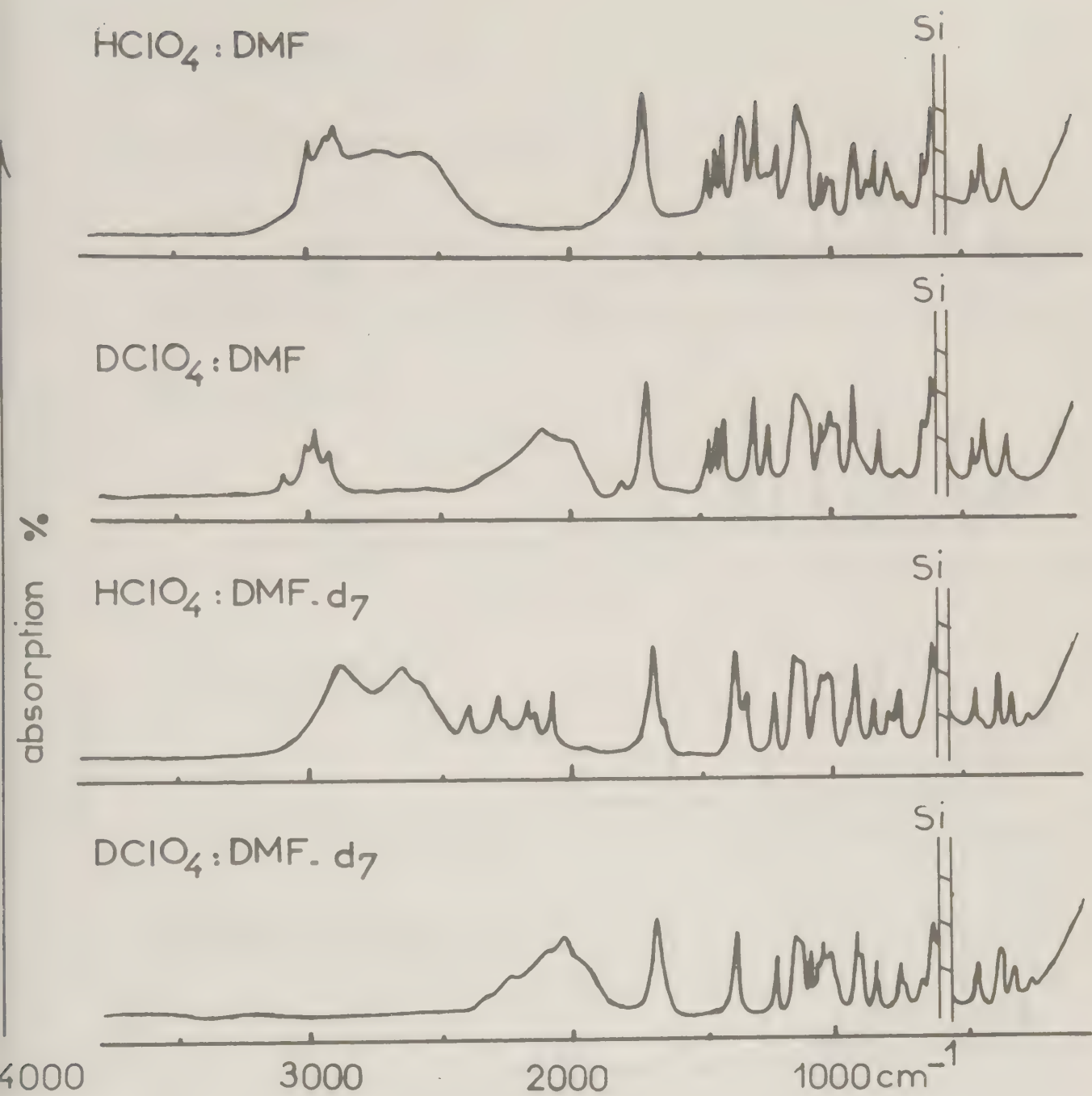


FIG. 26 SPECTRES I.R. ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1} DES COMPOSES $\text{DClO}_4 : \text{DMF}$
 $\text{HClO}_4 : \text{DMF}$, $\text{HClO}_4 : \text{DMF-d}_7$ ET $\text{DClO}_4 : \text{DMF-d}_7$ CRISTALLISES

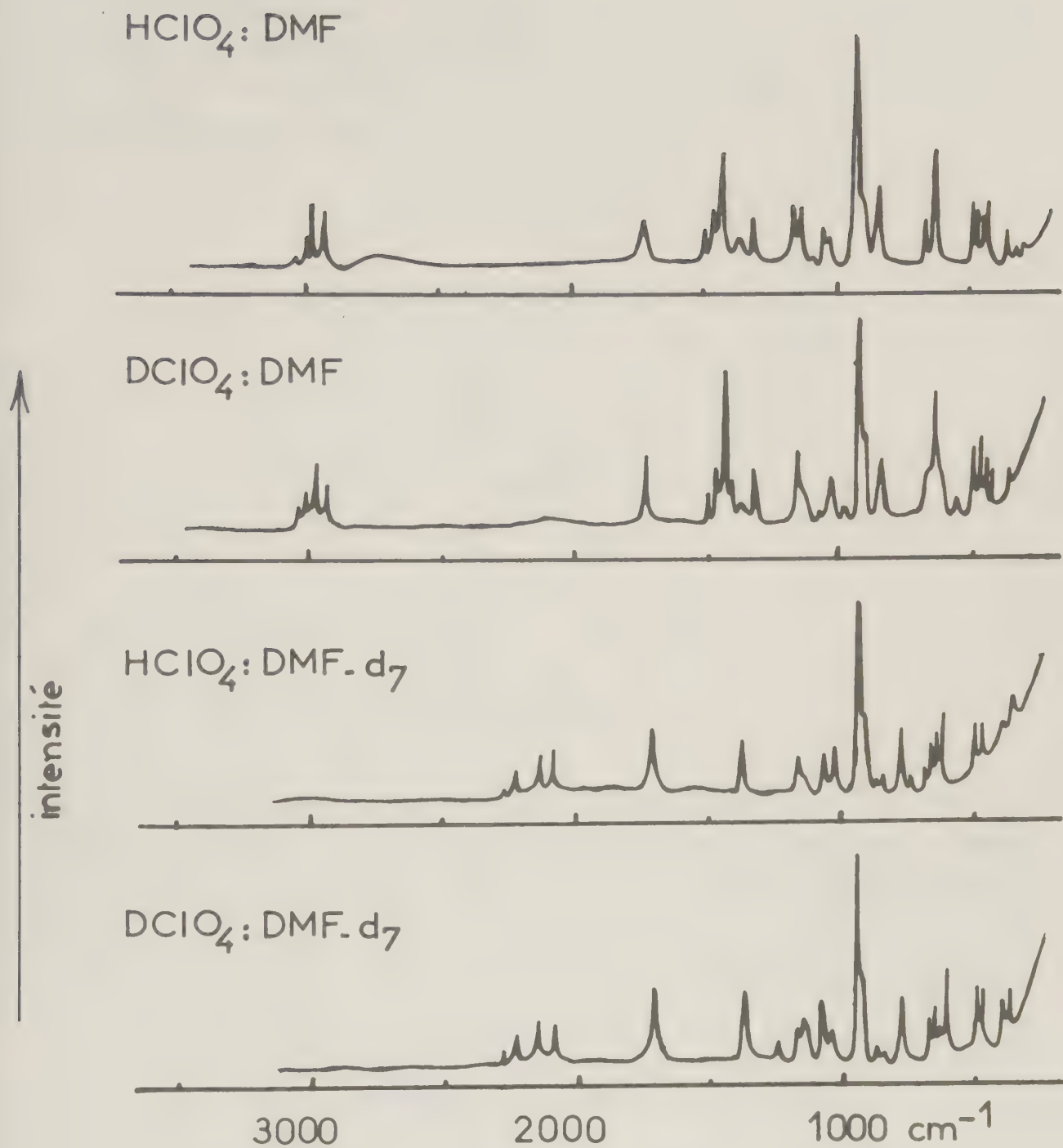


FIG. 27 SPECTRES RAMAN ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1} DES COMPOSES $\text{DClO}_4 : \text{DMF}$
 $\text{HClO}_4 : \text{DMF}$, $\text{HClO}_4 : \text{DMF-d}_7$ ET $\text{DClO}_4 : \text{DMF-d}_7$ CRISTALLISÉS

midium ou de celle observée à 1680 cm^{-1} par COOK (74) dans les sels de N,N-diméthylacétamidium ou encore à 1705 cm^{-1} observée par STEWARD et MUENSTER (75) pour les sels de propionamidium. Elle correspond à la vibration de valence de la liaison centrale $\nu\text{N}^+ = \text{C}$ de l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$ (Fig.28). Elle est l'indice de la protonation du groupe CO suivant la réaction :



$$\nu(\text{C}=\text{N}) : 1400\text{ cm}^{-1} \longrightarrow \nu(\text{C}=\overset{+}{\text{N}}) : 1725\text{ cm}^{-1}$$

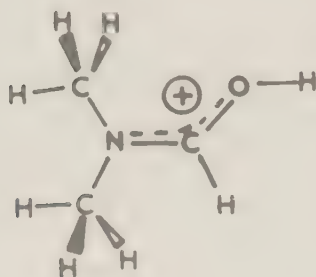


Fig.28 Ion N,N-diméthylformamidium

Naturellement, la bande de la vibration de valence νCN à 1400 cm^{-1} dans DMF-d_7 et non localisée dans DMF en raison de nombreux couplages, a disparu.

En conséquence, dans l'état solide, HClO_4 agit sur DMF par protonation suivant la réaction :



ETUDE DES VIBRATIONS DE L'ION $(\text{DMF})\text{H}^+$

L'étude spectroscopique de cet ion débute par l'analyse des vibrations les plus perturbées, relatives au groupe $\text{C}(\text{OH})$. On ne revient pas sur celle de la liaison CN centrale étudiée précédemment ; enfin, sont analysées les vibrations des groupes $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ et CH.

Vibrations du groupement COH.

Une des conséquences de la protonation de la base est l'absence totale, à 3360 cm^{-1} , de la bande de la vibration νOH de l'acide perchlorique ; il apparaît, par contre, une bande relativement large centrée à 2750 cm^{-1} et possédant deux épaulements à 2680 et 2530 cm^{-1} . Cette bande pourrait être due, comme pour $\text{HClO}_4 : \text{MeNO}_2$ à la simple formation d'une liaison hydrogène, mais la caractérisation précédente de l'ion ClO_4^- permet de l'attribuer sans ambiguïté à la vibration de valence νOH du groupe COH de l'ion diméthylformamidium.

La largeur de νOH qui glisse à 2100 cm^{-1} avec un rapport isotopique de 1,31 pour $(\text{DMF})\text{D}^+$, suggère l'existence d'une liaison hydrogène relativement forte entre le proton et l'ion ClO_4^- .

Dans le spectre du composé DMF : HClO_4 , apparaît à 1372 cm^{-1} une bande moyennement intense et assez large que la deutériation sur l'acide fait glisser jusqu'à 980 cm^{-1} , le rapport isotopique de 1,40 est convenable et permet d'attribuer cette bande à la vibration de déformation dans le plan, δOH , du groupement OH. Dans les spectres Raman représentés sur la figure 27, la vibration δOH est localisée à 1380 cm^{-1} et δOD à 985 cm^{-1} ($\rho = 1,40$). Rappelons que COOK, pour divers halogénures de N,N-diméthylacétamidium, localise δOH entre 1300 et 1360 cm^{-1} .

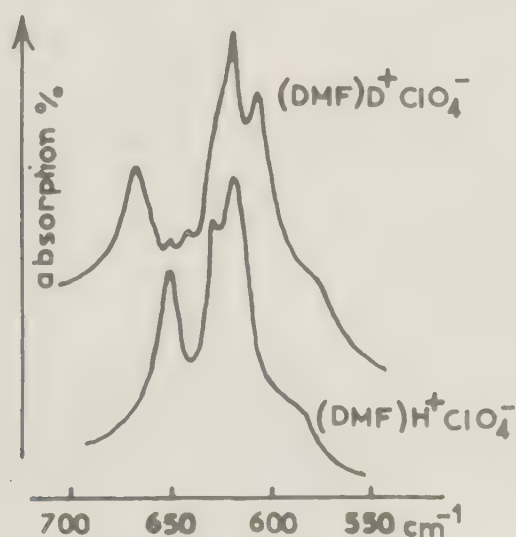


Fig. 29 Spectres I.R de $(\text{DMF})\text{H}^+ \text{ClO}_4^-$ et $(\text{DMF})\text{D}^+ \text{ClO}_4^-$ cristallisés entre 550 et 700 cm^{-1} (faces AgCl)

Fréquences fondamentales i.r. et Raman des composés $\text{HClO}_4\text{-DMF}$, $\text{DClO}_4\text{-DMF}$, $\text{HClO}_4\text{-DMF-d}_7$ et $\text{DClO}_4\text{-DMF-d}_7$ cristallisés

DMF*	Modes	DMF-d ₇ *	DMF i.r. R	DMF-HClO ₄ i.r. R	DMF-DClO ₄ i.r. R	DMF-d ₇ i.r. R	DMF-d ₇ -HClO ₄ i.r. R	DMF-d ₇ -DClO ₄ i.r. R
$\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$			2940	3020	3020	2220	2360	2360
ν_{CH}			2920	2980	2980	2075	2140	2140
$\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$			2850	2920	2925	2160	2260	2260
ν_{OH}				2750	2100		2750	2050
$\nu_{\text{C=N}}$			-	1725	1710	1397	1700	1695
$\nu_{\text{CO}} + \nu_{\text{CN}} + \delta_{\text{CH}}$			1660	-	-	1650	-	-
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 + \delta_{\text{as}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{CN}} + \rho_{\text{CH}_3}$			1500	-	-	1129	-	-
$\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$			1460	1482	-	1070	1100	1090
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 + \delta_{\text{s}}\text{CH}_3$			1430	1450	1440	1050	1060	1067
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3$			1410	1420	-	1080	-	1085
δ_{CH}			1390	1410	1410	1041	1030	1028
$\delta_{\text{s}}\text{CH}_3 + \nu_{\text{CN}} + \nu_{\text{s}}\text{C}'\text{N}$			1375	-	1395	-	-	-
δ_{OH}				1372	980		1345	975
$\nu_{\text{C-OH}}$				1295	1310		1380	1375
$\nu_{\text{C}'\text{N}}$			1255	1200	-	1260	-	-
$\nu_{\text{C}'\text{N}}$				1120	1120		1120	1125
ρ_{CH_3}				1145	1150	893	910	905
$\rho_{\text{CH}_3} + \nu_{\text{C}'\text{N}}$				1055	-	840	840	843
$\nu_{\text{C}'\text{N}}$			1060	920	920	765	920	926
$\nu_{\text{C}'\text{N}}$			862	840	820	768	760	762
γ_{OH}				790	605		790	-
$\delta_{\text{OCN}} + \nu_{\text{s}}\text{C}'\text{N} + \nu_{\text{as}}\text{C}'\text{N} + \rho_{\text{C}'\text{N}}$			660	650	650	625	599	598
$\nu_{\text{C}'\text{N}}$				620	620		623	630
$\nu_{\text{C}'\text{N}}$				470	468		470	475
$\delta_{\text{C}'\text{N}}$			405	420	430	345	370	375
$\rho_{\text{C}'\text{N}} + \delta_{\text{OCN}}$			320	345	340	300	320	-

* d'après DURCAPRASAD, SATHANARAYANA et PATEL

La déformation hors du plan, γOH est en général très difficile à localiser ; cependant, l'intensité de cette bande croît généralement à basse température ; en fait, dans le spectre du composé $\text{DMF} : \text{HClO}_4$ à -180°C , on distingue assez aisément une bande moyennement large à 790 cm^{-1} en i.r. et 760 cm^{-1} en Raman, cette bande disparaît par deutériation et pourrait être attribuée à γOH .

La localisation de γOD est plus délicate car elle doit, selon toute probabilité, apparaître vers 570 cm^{-1} , si on lui attribue le même rapport isotopique $\rho = 1,40$ que celui de δOD ; malheureusement, ce domaine de fréquences en i.r. est perturbée, d'une part, par l'absorption du perchlorate ; d'autre part, par l'absorption des faces en silicium, alors qu'en Raman, on ne distingue que très faiblement les vibrations OH.

Nous nous sommes efforcés d'étudier, avec soin, ce domaine de fréquences en i.r.. Les spectres ont été alors enregistrés en utilisant des fenêtres en chlorure d'argent qui n'absorbent pas dans le domaine considéré. Cette partie du spectre est donnée dans la figure 29 pour les composés $\text{DMF} : \text{HClO}_4$ et $\text{DMF} : \text{DClO}_4$.

A 605 cm^{-1} , apparaît dans le spectre du composé deutérié, une bande en épaulement à celle du perchlorate (620 cm^{-1}), il est net que cette bande n'existe pas dans le spectre du composé hydrogéné, on doit donc l'attribuer à γOD , avec un rapport isotopique $\rho = 1,31$ tout à fait satisfaisant.

La protonation entraîne, comme on l'a dit, la disparition de $\nu\text{C=O}$ de la base libre, située à 1660 cm^{-1} dans le cas de DMF , et 1650 cm^{-1} dans celui de DMF-d_7 ; à sa place, est attendue la vibration $\nu\text{C-OH}$ dont la fréquence est évidemment moins élevée.

Pour l'ion N,N-diméthylacétamidium, $(\text{DMA})\text{H}^+$, COOK (74) signale sa présence de 1400 à 1391 cm^{-1} pour différents halogénures.

Ici, on retrouve pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$, une bande à 1380 cm^{-1} tout à fait comparable, elle est donc attribuée sans ambiguïté à $\nu\text{C-OH}$; cette bande se déplace par deutériation de 5 cm^{-1} .

Dans le cas de $(\text{DMF})\text{H}^+$, l'interprétation du spectre est plus délicate ; en effet, dans ce domaine de fréquences interfèrent les vibrations de déformations $\delta_s\text{CH}_3$ et δCH .

A 1295 cm^{-1} , apparaît une bande d'intensité comparable à la précédente et qui, par deutériation, glisse de 5 cm^{-1} vers les hautes fréquences ; cette fréquence est très inférieure à celle observée pour $\nu\text{C-OH}$ de $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$, cela peut sembler surprenant et mérite une justification ; seul un couplage entre δCH et $\nu\text{C-OH}$

peut produire un éclatement de ces deux vibrations et conduire à un abaissement significatif de $\nu\text{C-OH}$; l'élévation correspondante de la fréquence de δCH est difficile à matérialiser du fait de la présence des vibrations δCH_3 .

Un déplacement par deutériation vers les hautes fréquences, semblable à celui-ci, a déjà été signalé par HADZI pour la vibration $\nu\text{C-OH}$ de l'acide trichloroacétique dans les complexes par liaison hydrogène avec les bases : triphénylphosphine oxyde, pyridine oxyde et triphénylarsine oxyde ; il attribue ce déplacement à un effet de la liaison hydrogène (12).

Vibrations de déformations du groupe CO.

La vibration de déformation dans le plan δOCN , glisse de 660 cm^{-1} , fréquence observée pour DMF libre, à 650 cm^{-1} pour $(\text{DMF})\text{H}^+$, que ce soit en i.r. ou Raman.

Dans le cas de $(\text{DMF})\text{D}^+$, apparaît en i.r. seulement, comme on peut le constater sur la figure 29, une bande de plus haute fréquence (667 cm^{-1}) ; cette bande pourrait être attribuée à une harmonique de la vibration $\rho\text{C}'\text{NC}' + \delta\text{OCN}$ à 340 cm^{-1} , exaltée par résonance de Fermi avec la vibration δOCN qui n'apparaît que très faiblement dans le spectre.

La vibration δOCN de DMF-d_7 glisse de 625 cm^{-1} pour la base pure à 599 cm^{-1} pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$ et 690 cm^{-1} pour $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+$.

En conclusion, on note pour les vibrations δOCN de DMF et DMF-d_7 , un abaissement de 10 et 21 cm^{-1} par protonation.

Vibrations des liaisons C'N.

Aux deux liaisons terminales C'N correspondent, outre la vibration de valence $\nu\text{C} = \text{N}^+$, discutée plus haut, deux vibrations de valence, symétrique $\nu_s\text{C}'\text{N}$ et antisymétrique $\nu_{as}\text{C}'\text{N}$, deux vibrations de déformation, l'une symétrique $\delta\text{C}'\text{NC}'$, l'autre antisymétrique, équivalant à une rotation plane du groupe $\text{C}'\text{NC}'$: $\rho\text{C}'\text{NC}'$.

Dans le spectre de DMF pur, $\nu_{as}\text{C}'\text{N}$ est située à 1255 cm^{-1} et $\nu_s\text{C}'\text{N}$ à 862 cm^{-1} . Pour $(\text{DMF})\text{H}^+$, elles sont retrouvées respectivement à 1200 et 840 cm^{-1} , tandis que pour $(\text{DMF})\text{D}^+$, elles se déplacent vers 1240 et 820 cm^{-1} . A première vue, ce comportement semble difficilement explicable. Il est possible, cependant, d'y voir l'influence du couplage avec la vibration de déformation δOH ; en effet, dans $(\text{DMF})\text{H}^+$, δOH apparaît à 1372 cm^{-1} , fréquence assez proche de celle de $\nu_s\text{C}'\text{N}$. On peut alors penser qu'à 1372 et 1200 cm^{-1} , il y a deux vibrations couplées, δOH et $\nu_{as}\text{C}'\text{N}$, sans qu'il soit possible d'en préciser le taux de couplage.

La même explication peut être donnée dans le cas de δOD et $\nu_{\text{S}}\text{C}'\text{N}$; rappelons que NOVAK, SAUMAGNE et BOK (76) signalent pour ν_5 et δOH de KHCO_3 , un fait analogue.

Dans le cas des spectres de $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$ et $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+$, le phénomène n'est pas le même : si on constate un abaissement de la fréquence $\nu_{\text{as}}\text{C}'\text{N}$ de la base par protonation, cet abaissement est le même pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$ que pour $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+$. En effet, $\nu_{\text{as}}\text{C}'\text{N}$ glisse de 1260 à 1220 cm^{-1} , alors que $\nu_{\text{S}}\text{C}'\text{N}$ glisse de 765 à 760 cm^{-1} , entre le spectre de la base deutériée libre et celui des bases deutériées protonée et deutonnée. Dans tous ces cas, il semblerait qu'il n'y ait plus de couplage ; quoiqu'il en soit, la protonation a provoqué une légère diminution des fréquences des vibrations $\nu_{\text{as}}\text{C}'\text{N}$ et $\nu_{\text{S}}\text{C}'\text{N}$.

Les vibrations de déformations $\delta\text{C}'\text{NC}'$ et $\rho\text{C}'\text{NC}'$ semblent relativement peu perturbées ; en effet, $\delta\text{C}'\text{NC}'$ de DMF-d_7 glisse de 345 à 370 cm^{-1} dans $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$ et $(\text{DMF})\text{D}^+$, alors que $\rho\text{C}'\text{NC}'$ glisse de 306 à 320 cm^{-1} dans les mêmes conditions ; avec DMF hydrogénée, $\delta\text{C}'\text{NC}'$ glisse de 405 à 420 et 430 cm^{-1} pour $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{DMF})\text{D}^+$, tandis que $\rho\text{C}'\text{NC}'$ glisse de 320 à 345 puis 340 cm^{-1} , toujours dans les mêmes conditions.

Vibrations des groupes méthyles et CH.

Dans le spectre de la base pure DMF , les vibrations de valence $\nu_{\text{S}}\text{CH}_3$, νCH , $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, apparaissent respectivement à 2850, 2920 et 2940 cm^{-1} ; dans le spectre du complexe, on les retrouve à 2920, 2980 et 3020 cm^{-1} , avec un glissement de fréquence de 70, 60 et 80 cm^{-1} . C'est un phénomène qui n'est pas particulier aux vibrations de valence puisqu'on le retrouve pour les vibrations de déformations de ces mêmes groupements. En effet, dans le spectre de la base pure, δCH , $\delta_{\text{S}}\text{CH}_3$, $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ dans le plan, et $\delta_{\text{as}}\text{CH}_3$ hors du plan, apparaissent à 1390, 1410, 1430 et 1460 cm^{-1} ; dans le spectre du complexe, quatre bandes sont retrouvées à des fréquences légèrement supérieures : 1410, 1420, 1450 et 1482 cm^{-1} . L'élévation des fréquences des vibrations des groupes CH et CH_3 a déjà été observée également par COUZI (9) dans l'étude de la complexation de certaines bases par l'acide fluorhydrique. Il semble logique de voir là, un possible couplage avec $\nu\text{C-OH}$. Il existe deux vibrations de rotation des groupements méthyles, une rotation perpendiculaire au plan de la molécule $\rho_{\perp}\text{CH}_3$ et une rotation dans le plan $\rho_{//}\text{CH}_3$ auxquelles ont été attribuées pour la base DMF les bandes à 1060 et 1090 cm^{-1} . Dans le spectre du composé 1:1, à basse température, $\rho_{//}\text{CH}_3$ est retrouvée à 1145 cm^{-1} alors que $\rho_{\perp}\text{CH}_3$ est sensiblement à la même fréquence (1055 cm^{-1}).

A proximité de $\nu_3\text{ClO}_4^-$, vers 1100 cm^{-1} , apparaît une bande assez intense (figure 30) ; or, dans le spectre de la base pure, on retrouve une bande beaucoup moins intense vers cette fréquence.

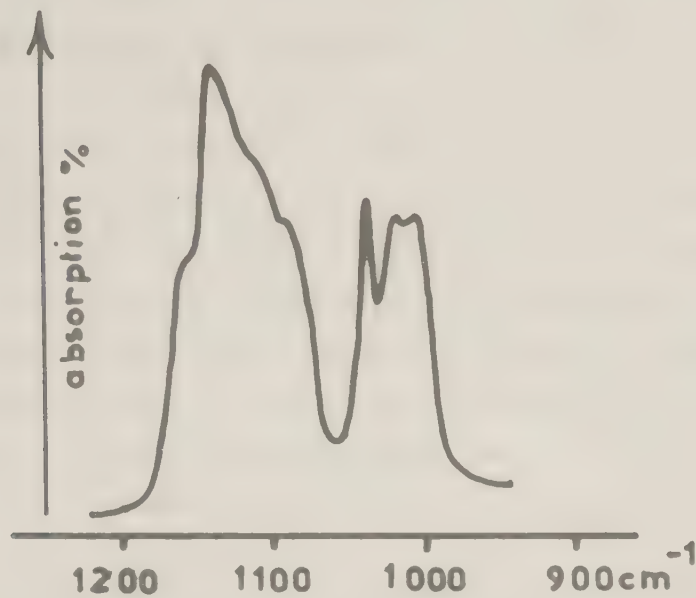


Fig.30 Spectre i.r. de $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ cristallisé
entre 900 et 1200 cm^{-1}

En fait, cette bande est beaucoup trop intense pour pouvoir l'attribuer à la déformation hors du plan γCH . Peut-être, pourrait-on, avec assez de réserves cependant, l'attribuer à la combinaison $\delta\text{OCN} + \rho\text{C}'\text{NC}'$ ($650 + 345 = 995\text{ cm}^{-1}$), dans le cas de $(\text{DMF})\text{H}^+$, ou alors plus vraisemblablement à une levée de dégénérescence de la vibration $\nu_3\text{ClO}_4^-$ du perchlorate qui est en définitive très perturbé ; cette bande apparaît nettement en Raman à 1018 cm^{-1} et il semble effectivement difficile de l'attribuer à une combinaison.

*LIAISON HYDROGENE ENTRE LES IONS
DIMETHYLFORMAMIDIUM ET PERCHLORATE*

Il a été montré dans le spectre du composé 1:1, que la vibration ν_{OH} du groupe C(OH) de l'ion formamidium apparaissait à une fréquence suffisamment basse (2750 cm^{-1} pour $(DMF)H^+$ et 2100 cm^{-1} pour $(DMF)D^+$) pour conclure à l'existence d'une liaison hydrogène. L'apparition de toutes les vibrations de l'ion perchlorate, en i.r., indique qu'il est assez déformé, il semble possible d'en déduire que cette liaison hydrogène se fait sur un oxygène de ClO_4^- .

La bande ν_{OH} est considérablement élargie, elle possède, en outre, deux épaulements et conserve d'ailleurs la même forme dans le spectre du composé deutérié, elle n'est pas sans rappeler celle des complexes acide-base à liaison hydrogène moyennement forte (par exemple, acide perchlorique-nitrométhane). On sait que ces épaulements sont dûs à des résonances de Fermi entre ν_{OH} et la première harmonique de δOH ; effectivement, pour le complexe $DMF : HClO_4$, δOH apparaît à 1372 cm^{-1} , on peut attendre son harmonique au maximum vers 2744 cm^{-1} ; effectivement, vers cette fréquence, on observe un creux dans l'absorption totale. Il s'agit très probablement d'une bande B du type de celle observée fréquemment par HADZI (64), dans l'étude des systèmes à liaisons hydrogène moyennement fortes.

DISCUSSION ET CONCLUSION

La protonation du diméthylformamide par l'acide perchlorique n'est pas un phénomène indépendant constaté dans ce travail; en effet, les ions diméthylformamidium et perchlorate interagissent par liaison hydrogène, tout se passe comme s'il n'y avait pas "donation totale" du proton; outre les perturbations des vibrations du groupement OH de l'ion diméthylformamidium, un autre fait caractéristique de cette liaison hydrogène en est les levées d'interdiction en i.r. des vibrations ν_1 (valence) et ν_2 (déformation) de l'ion perchlorate. Il est intéressant de comparer ici, les fréquences et les levées de dégénérescence des vibrations de l'ion ClO_4^- dans le perchlorate de diméthylformamidium à celles observées par ROZIERE (72), pour le perchlorate d'oxonium, $H_3O^+ClO_4^-$, dans leurs formes "basse température". Ces résultats sont donnés dans le tableau XXII.

Tableau XXII¹

Fréquences de vibrations de l'ion perchlorate
dans les perchlorates d'oxonium et de diméthylformamidium

Modes de vibrations	$(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$	$\text{H}_3\text{O}^+\text{ClO}_4^-$
$\nu_1 \text{ClO}_4^- (\text{A}_1)$	917	915
$\nu_2 \text{ClO}_4^- (\text{E})$	475 460	465 460
$\nu_3 \text{ClO}_4^- (\text{F}_2)$	1140 1100 1018	1170 1100 1030
$\nu_4 \text{ClO}_4^- (\text{F}_2)$	640 630 620	635 615 585

Dans le perchlorate d'oxonium, sous la forme basse température, les levées d'interdiction sont les mêmes et les vibrations de ClO_4^- apparaissent sensiblement aux mêmes fréquences avec des levées de dégénérescence équivalentes; on peut penser que dans ces deux sels, les ions ClO_4^- sont perturbés par des liaisons hydrogène de force comparable.

Il est permis de penser que pour le composé $\text{HClO}_4:2 \text{DMF}$ mis en évidence dans ce travail, des liaisons hydrogène fortes doivent intervenir entre l'ion diméthylformamidium et la deuxième molécule de diméthylformamide si l'on considère sa basicité supérieure à celle de ClO_4^- ; il semble logique de chercher à connaître l'effet de la différence de basicité entre ClO_4^- et DMF sur le proton, c'est dans cet esprit que va être analysé le composé 1:2.

SOUS-CHAPITRE Ic

Spectroscopie de vibrations
du composé $\text{HClO}_4 : 2\text{DMF}$

IDENTIFICATION DES PARTICULES PRESENTES

Protonation et ion perchlorate.

Les spectres i.r. des composés 1:2 hydrogéné, partiellement deutériés et totalement deutérié sont représentés sur la figure 31.

Dans les spectres i.r. apparaissent seulement deux vibrations de l'ion perchlorate ClO_4^- , ν_3 à 1100 cm^{-1} et ν_4 à 624 cm^{-1} . Dans les spectres Raman représentés sur la figure 32, on retrouve, en plus de ces vibrations, les deux autres vibrations de ClO_4^- , ν_1 à 935 cm^{-1} et ν_2 à 460 cm^{-1} ; or, pour l'ion ClO_4^- tétraédrique, deux vibrations sont permises en i.r., ν_3 et ν_4 , alors qu'en Raman, les quatre vibrations sont actives.

Le composé 1:2 est donc un perchlorate où l'ion ClO_4^- est presque entièrement libre. En conséquence, le cation est lui aussi entièrement libre et les particules autres que ClO_4^- sont, soit DMF et $(\text{DMF})\text{H}^+$, soit $(\text{DMF})_2\text{H}^+$.

Liaison hydrogène et ion bis-diméthylformamidium.

Une caractéristique importante des spectres i.r. entre 4000 et 2000 cm^{-1} est l'absence de bandes attribuables à des vibrations de valence VOH de liaisons OH normales; par contre, dans le domaine compris entre 1800 et 400 cm^{-1} , on observe une absorption intense et large centrée vers 1100 cm^{-1} . Cette observation est la même que celles de SPEAKMAN (77), COOK (78), HADZI (64), NOVAK (14), ROZIERE et J. POTIER (15) dans l'étude de complexes 1:2 acide-base, de sels acide ou des hydrates des acides complexes. Ces auteurs sont tous d'accord pour affirmer que dans de tels complexes existent des liaisons hydrogène O-H-O très courtes, symétriques ou pratiquement symétriques.

Dans le cas du composé $\text{HClO}_4 : 2\text{DMF}$, la formation d'un pont hydrogène semblable peut se concevoir par réaction sur le composé 1:1 $((\text{DMF})\text{H}^+ \text{ClO}_4^-)$ d'une molécule supplémentaire de base. Comme cela a été envisagé antérieurement, DMF est certainement plus basique que ClO_4^- , l'addition de DMF détruit la liaison hydrogène existant auparavant dans le composé 1:1, la base se fixe alors par son groupement CO sur l'ion diméthylformamidium. La nouvelle liaison hydrogène

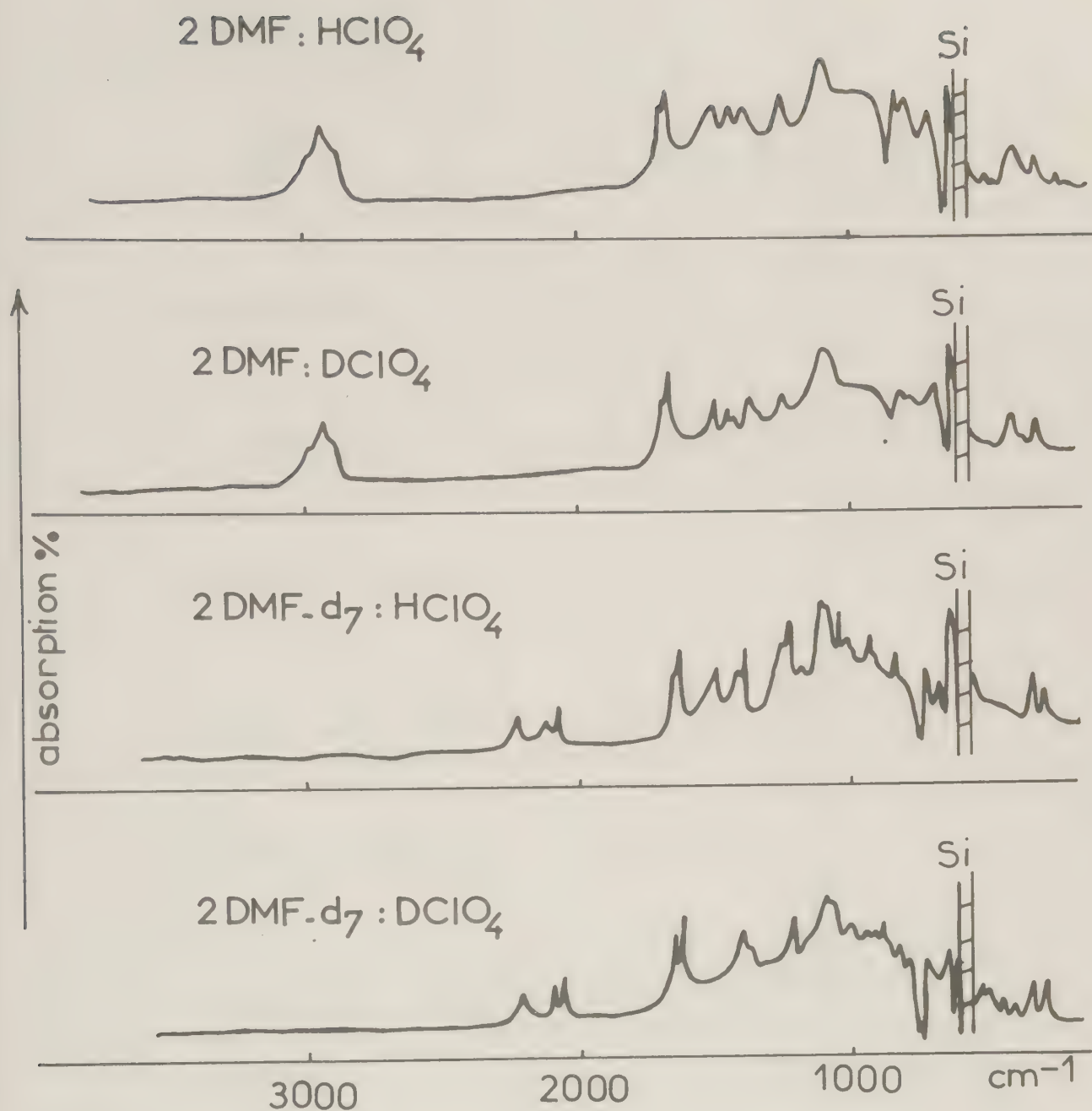


FIG.31 SPECTRES I.R ENTRE 4000 ET 200 CM⁻¹ DES COMPOSES 2DMF+HClO₄, 2DMF:DCIO₄, 2DMF-d₇:HClO₄, 2DMF-d₇:DCIO₄ CRISTALLISES

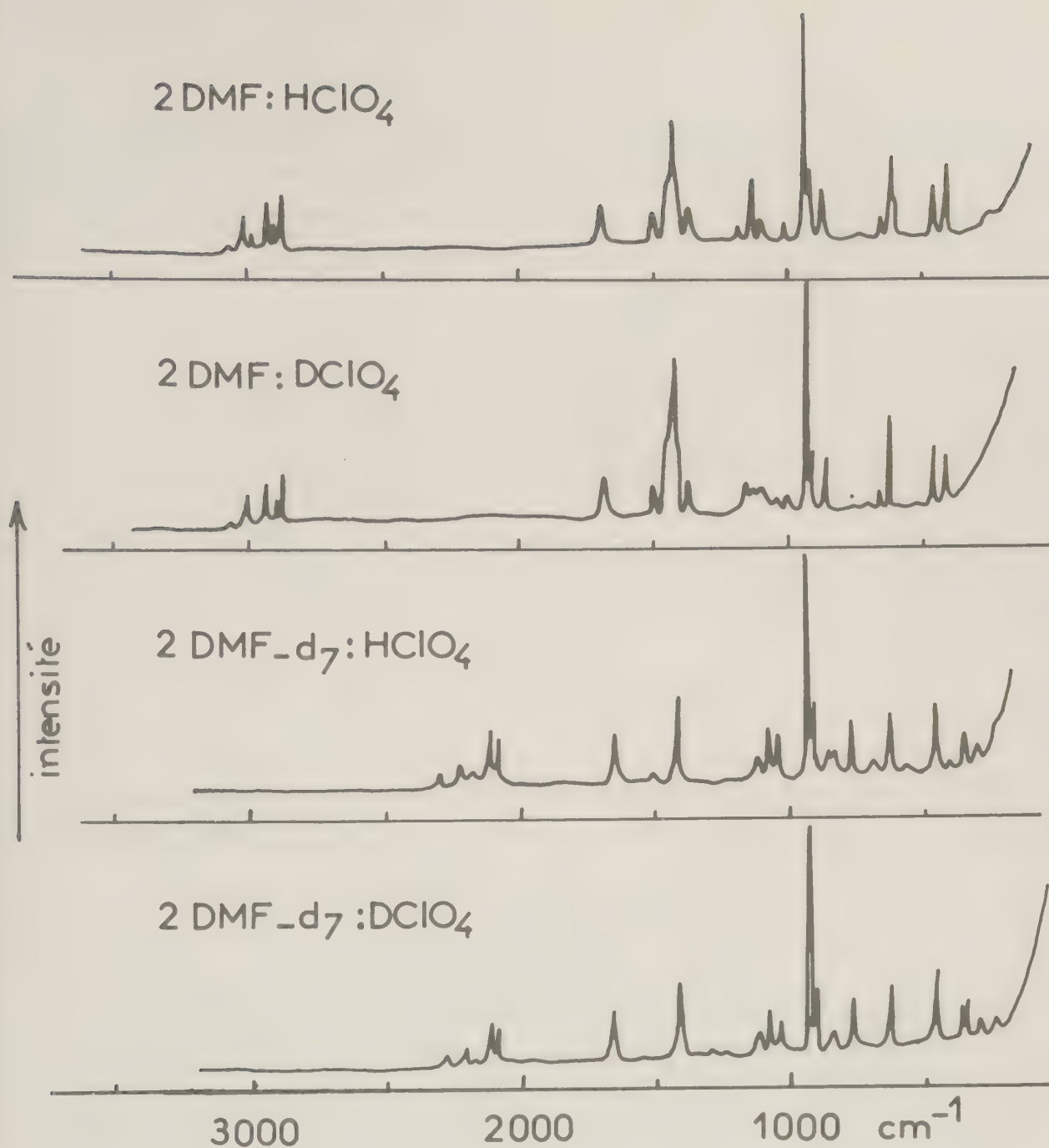


FIG.32 SPECTRES RAMAN ENTRE 4000 ET 200 CM⁻¹ DES COMPOSES 2DMF:HClO₄, 2DMF:DClO₄, 2DMF-d₇:HClO₄, 2DMF-d₇:DClO₄ CRISTALLISES

formée doit être beaucoup plus forte que la précédente ; le cation doit être, en toute logique, formé de deux molécules de base reliées entre elles par un pont hydrogène pratiquement symétrique comme on peut en juger sur la figure 33.

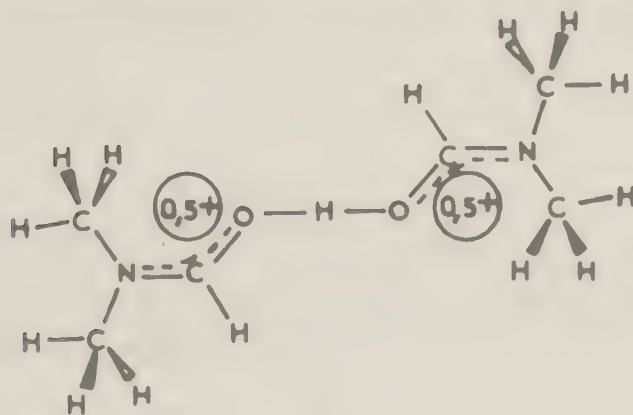


Fig.33 Ion bis-diméthylformamidium

En conséquence, le cation est l'ion bis-diméthylformamidium $(DMF)_2H^+$ pratiquement libre.

DENOMBREMENT DES VIBRATIONS DE L'ION $(DMF)_2H^+$

L'ion $(DMF)_2H^+$ ne semble pas avoir été mis en évidence jusqu'ici, cependant plusieurs ions du type $(A)_2H^+$ ou $(A^-)_2H^+$ sont connus. Il faut citer à propos des premiers les travaux de ALBERT et BADGER (79), SPEAKMAN et MILLS (80) et COOK (81) ; ce dernier a caractérisé l'ion bis-acétamidium (74), mais il n'y a pas eu d'étude spectroscopique approfondie. Par contre, dans la série $(A^-)_2H^+$, HADZI (64) et NOVAK (14) ont donné une description complète des ions hydrogéo-diacétates $(CH_3COO^-)_2H^+$.

Dénombrement des vibrations.

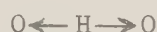
En l'absence de données sur $(DMF)_2H^+$, il est préférable d'utiliser le dénombrement de vibrations en coordonnées de groupe.

Pour cet ion isolé, cette approximation consiste à séparer arbitrairement les vibrations caractéristiques des différents groupes. On considère trois groupes : les deux molécules de diméthylformamide et le pont hydrogène O-H-O

central.

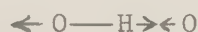
Au total, on doit observer pour l'ion $(DMF)_2H^+$ où le nombre d'atomes est 25, $3n - 6 = 69$ vibrations fondamentales que l'on peut décomposer ainsi :
 $2 \times 30 = 60$ vibrations pour les deux molécules de base auxquelles il faut ajouter 9 vibrations supplémentaires dues au pont O-H-O, ces 9 vibrations sont les suivantes :

(a) une vibration de valence OH symétrique :



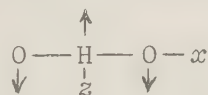
lors d'une telle vibration, la position de l'hydrogène reste inchangée, seuls les atomes d'oxygène se déplacent.

(b) une vibration de valence antisymétrique :

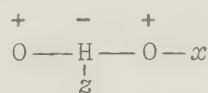


cette vibration décrit la position de l'atome d'hydrogène par rapport à son centre d'équilibre.

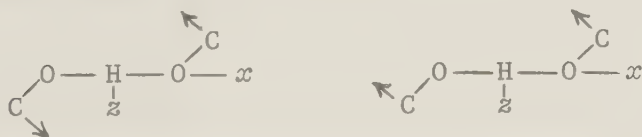
(c) une vibration de déformation du pont dans le plan x z :



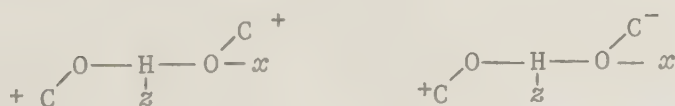
(d) une vibration de déformation du pont dans le plan y z



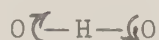
(e,f) deux vibrations de déformations des angles C-O-H en phase et en opposition de phase dans le plan x z :



(g,h) deux vibrations de déformations des angles C-O-H en phase et en opposition de phase dans le plan y z :



(i) une vibration de torsion autour de l'axe O-H-O :



Si l'ion $(DMF)_2H^+$ possède un centre de symétrie matérialisé par la position de l'hydrogène central, il doit y avoir activité sélective en i.r. et Raman. Dans ce cas, il est C_{2h} et les deux molécules de DMF sont en position trans par rapport à O-H-O.

Dans le cas où l'ion ne possède pas de centre de symétrie, il peut avoir différentes symétries s'étalant de C_{2v} à C_2 et C_s . Dans le cas où il n'y aurait pas de centre de symétrie, toutes les vibrations seraient actives en i.r. et Raman, sauf dans le cas de la symétrie C_{2v} où 12 vibrations d'espèce A_2 seraient interdites en i.r.

L'analyse complète de l'ensemble des spectres i.r. et Raman devrait permettre de reconnaître en particulier si la liaison hydrogène centrale est symétrique, asymétrique ou quasisymétrique, c'est-à-dire si la courbe d'énergie potentielle du proton est à simple minimum symétrique ou à double minimum asymétrique ou encore à double minimum symétrique.

Dans ce cas, le glissement de fréquence de ν_{as}^{OHO} ou son absence permet de trancher entre les différentes possibilités.

ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATIONS

Liaison hydrogène centrée

Vibration de valence antisymétrique ν_{as}^{OHO} .

La valence antisymétrique est normalement sensible à la deutériation sur le proton central, car cette vibration rend compte du déplacement relatif du proton.

La bande correspondant à cette vibration n'apparaît qu'en i.r. , il s'agit du large massif s'étendant de 1800 à 500 cm^{-1} et centré approximativement vers 1100 cm^{-1} . La comparaison des spectres des quatre sels étudiés (figure 31) est ici délicate. Le maximum, difficile à localiser, est pour les sels hydrogénés, proche de 1100 cm^{-1} , tandis que pour les sels deutériés, on le retrouve pratiquement à la même fréquence. Le rapport isotopique, compte tenu de ces difficultés, est donc au mieux égal à 1, si ce n'est légèrement inférieur.

SINGH et WOOD (82) , SAVELEV et SOKOLOV (83) ont étudié l'effet de la substitution isotopique de l'hydrogène par le deutérium sur la distance R_{O-O} (longueur du pont) pour des molécules à pont hydrogène. Ils ont montré que R_{O-O} augmente après deutériation si la courbe d'énergie potentielle du proton contient deux minimums, symétriques ou asymétriques ; par contre, si la courbe ne possède qu'un seul minimum central, la distance R_{O-O} doit diminuer. Dans le premier cas, il y a affaiblissement de la liaison hydrogène et le rapport ν_{OH}/ν_{OD} devient inférieur à $\sqrt{2}$; dans le second cas, la liaison hydrogène se renforce et le rapport isotopique devient égal ou même supérieur à $\sqrt{2}$.

Ici où le rapport apparaît égal à 1, la courbe d'énergie potentielle a de fortes chances d'être à double minimum, mais il sera difficile dans le cadre de cette étude d'affirmer s'il s'agit d'un double minimum symétrique ou asymétrique.

Cependant, si l'on se réfère aux courbes de NAKAMOTO, MARGOSHES et RUNDLE (84), ou aux données de LIPPINCOTT et SCHROEDER (85) reliant les distances R_{O-O} aux fréquences ν_{OH} dans les systèmes à liaison hydrogène, on doit attendre pour le système $(DMF)_2H^+$ une distance R_{O-O} bien inférieure à 2,50 Å. Avec une distance de cet ordre, une barrière d'énergie potentielle assez faible doit être attendue comme l'ont indiqué expérimentalement BLINC, HADZI et NOVAK (86). Il y aurait, semble-t-il, pour $(DMF)_2H^+$ un double minimum symétrique.

Comme dans la plupart des exemples de liaisons hydrogène courtes et centrées, on retrouve ici des effets EVANS (87) qui se manifestent par l'apparition dans le massif $\nu_{as} O-H-O$, de bandes de transmission ou "bandes négatives" attribuées à l'interaction d'un niveau large (dans ce cas, $\nu_{as} O-H-O$ ou $\nu_{as} O-D-O$) et d'un niveau étroit dont l'origine en sera précisée un peu plus loin. Bien que ces bandes de transmission n'aient pas tout à fait les mêmes formes dans les spectres des composés hydrogéné et deutérié, les différences sont trop ténues pour permettre de tirer une conclusion quant au déplacement du maximum d'absorption.

Vibration de valence $\nu_s O-H-O$.

Si la liaison $O-H-O$ est rigoureusement symétrique et si le proton est placé sur un centre de symétrie de la molécule, cette vibration n'est active qu'en Raman, dans les autres cas, on devrait l'observer en i.r. et Raman, en fait, elle n'est observée en général qu'en Raman.

Rappelons, comme NOVAK (14) l'a déjà indiqué, que cette vibration corres-

pond à une antitranslation des groupements DMF. Donc, la substitution isotopique de l'hydrogène central par le deutérium ne provoque aucun glissement de fréquence de cette vibration. Par contre, la deutériation de la base entraîne un rapport isotopique ($\sqrt{\text{DMF-d}_7} / \sqrt{\text{DMF}}$) égal à 1,05. On distingue, en fait, une bande très peu intense dans le spectre Raman de $(\text{DMF})_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$, à 250 cm^{-1} . Dans le spectre de l'homologue deutérié $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$, elle est située à 241 cm^{-1} avec un rapport isotopique de 1,05. Cette raie doit donc correspondre à cette vibration, ce qui n'est, cependant, pas tout à fait comparable à l'attribution faite par NOVAK (14) pour $(\text{CH}_3\text{COO}^-)_2\text{H}^+$ à 320 cm^{-1} .

Vibrations de déformations du pont :

Il est plus facile de rechercher ces vibrations dans les spectres i.r. des sels où la base est deutériée ($(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ ou $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+\text{ClO}_4^-$) ; en effet, dans les spectres des composés où la base reste hydrogénée, les vibrations des groupements CH_3 et CH , entre 1300 et 1500 cm^{-1} , risquent d'interférer.

Dans le spectre de $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$, apparaissent deux bandes assez intenses à basse température (-180°C), à 1520 et 1250 cm^{-1} . Ces deux bandes disparaissent pour le sel totalement deutérié, elles sont donc attribuées sans problème, la première à la déformation dans le plan $\delta\text{O-H-O}$ et la seconde à la déformation hors du plan $\gamma\text{O-H-O}$. Ces fréquences sont comparables à celles observées par NOVAK dans l'étude des acétates acide de sodium où il situe $\delta\text{O-H-O}$ à 1542 cm^{-1} et $\gamma\text{O-H-O}$ à 1286 cm^{-1} .

Pour le sel deutérié, elles sont attendues vers 1100 cm^{-1} et 940 cm^{-1} , domaine où apparaissent des vibrations de ClO_4^- et pour $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$, des vibrations de déformations δCD_3 et δCD ; de ce fait, leur localisation est difficile.

Cependant, $\nu_3\text{ClO}_4^-$ est bien moins intense en Raman et sur la figure 32, on observe pour $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$, une raie assez faible à 1150 cm^{-1} , absente dans $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$ et que l'on attribue à $\delta\text{O-D-O}$. Inversement, en i.r., $\nu_1\text{ClO}_4^-$ est absente, donc, pour $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$, on observe une bande très faible à 940 cm^{-1} que l'on attribue à $\gamma\text{O-D-O}$; les rapports isotopiques de 1,32 et 1,33 sont tout à fait acceptables pour ces deux déformations.

Vibrations du groupe CO

Vibrations de valence νCO .

Les vibrations des groupes CO doivent être perturbées considérablement par

rapport à celles du groupe CO de la base libre ; en effet, dans l'ion bis-diméthylformamidium, chaque groupement est maintenu par une liaison hydrogène très forte, proche d'une protonation ; on peut juger de ces perturbations dans le tableau XXIII.

Dans le spectre i.r. de $(\text{DMF})_2\text{H}^+$, apparaissent nettement deux bandes, l'une à 1420 cm^{-1} d'intensité moyenne, l'autre plus fine et plus intense à 1400 cm^{-1} ; en Raman existe seulement la deuxième. Il s'agit là des deux composantes de la vibration de valence des deux groupements CO, l'une en phase et l'autre en opposition de phase ; celle à 1400 cm^{-1} , seulement visible en Raman, est attribuée à la vibration en phase.

Dans le cas du spectre de l'ion $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$, il est surprenant de constater que ces deux bandes sont inversées, la vibration en phase apparaît à 1420 cm^{-1} alors que la vibration en opposition de phase est pointée à 1395 cm^{-1} ; cette différence est certainement due pour la plus grande part à des couplages entre les vibrations νCO et les déformations $\delta\text{O-H-O}$ ou $\gamma\text{O-H-O}$ intervenant pour $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$.

On remarque que $\nu\text{C(OH)}$ apparaît à une fréquence légèrement plus haute que celle observée pour l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$. Cette évolution est logique puisqu'ici la liaison hydrogène plus forte que dans $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ conduit à un renforcement tout relatif du caractère double liaison de CO.

Vibration de déformation δOCN .

Là aussi, doivent apparaître deux vibrations δOCN (vibrations de déformations des angles OCN), l'une en phase, l'autre en opposition de phase. Pour DMF, δOCN apparaît en Raman à 659 cm^{-1} et à 620 cm^{-1} pour DMF-d_7 . Dans les spectres i.r. de $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ et $(\text{DMF})_2\text{D}^+$, la fenêtre de transmission à 650 cm^{-1} correspond vraisemblablement à l'interaction de la bande $\nu_{\text{as}}\text{O-H-O}$ et δOCN en opposition de phase, car pour qu'il y ait interaction, il est nécessaire que ces deux vibrations soient de même espèce ; dans le spectre Raman, on retrouve une bande très faible à 660 cm^{-1} , due vraisemblablement à la vibration en phase δOCN .

En fait, la fréquence de la vibration δOCN a peu varié par rapport à celle de la base, que ce soit pour le composé 1:2 ou pour le composé 1:1. Comme dans le cas de la base deutériée, on observe un déplacement de δOCN jusqu'à 600 cm^{-1} pour les composés deutériés $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$ ou $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$; la fenêtre de transmission s'est déplacée également dans le même sens, ce qui prouve bien qu'elle est due à l'interaction entre $\nu_{\text{as}}\text{O-H-O}$ et δOCN .

TABLEAU XXIII

Fréquences fondamentales i.r. et Raman des composés $\text{HC10}_4\text{-2DMF}$, $\text{DC10}_4\text{-2DMF}$,
 $\text{HC10}_4\text{-2DMF-d}_7$ et $\text{DC10}_4\text{-2DMF-d}_7$ cristallisés

Modes		$\text{HC10}_4\text{-2DMF}$		$\text{DC10}_4\text{-2DMF}$		$\text{HC10}_4\text{-2DMF-d}_7$		$\text{DC10}_4\text{-2DMF-d}_7$	
DMF	DMF-d ₇	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$		3000	3010	3000	3005	2240	2240	2240	2245
νCH		2940	2935	2940	2940	2080	2080	2080	2090
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$		2880	2885	2880	2885	2120	2125	2120	2125
$\nu \text{CO} + \nu \text{CN} + \nu \text{CH}$	$\nu \text{CO} + \nu \text{CN}$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 + \delta_{\text{a}} \text{CH}_3 + \nu \text{CN} + \rho \text{CH}_3$	$\delta_{\text{s}} \text{CD}_3 + \nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N}$	1510	1500	1500	1500	1070	1070	-	1076
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$	$\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$	1470	-	1460	-	1055	1060	-	1063
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 + \delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	$\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$	1450	1440	-	1444	-	-	-	-
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$	$\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$	-	1427	1425	1428	1080	1075	-	1070
δCH	$\delta \text{CD} + \delta_{\text{s}} \text{CD}_3$	-	1370	1370	1380	1046	1046	-	1048
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 + \nu \text{CN} + \nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N}$		-	-	-	-	-	-	-	-
νCN		1695	1690	1695	1695	1675	1675	1680	1675
$\nu \text{C-OH}$		1660	-	1660	-	1650	-	1650	-
		-	1420	-	1415	1420	1405	1420	1419
						1400		1400	
$\delta \text{O-H-O}$		1520	-	1150	1150	1520	1525	-	1150
$\gamma \text{O-H-O}$		-	-	-	-	1250	-	940	-
$\nu_{\text{as}} \text{C}'\text{N}$		1250	-	1250	-	1240	-	1240	1249
$\nu_3 \text{C10}_4^-$		1100	1100	1100	1100	1100	1100	1100	1110
$\rho // \text{CH}_3$	$\rho // \text{CD}_3 + \delta \text{CD}$	-	1126	-	1138	900	910	900	910
$\rho \perp \text{CH}_3 + \nu_{\text{a}} \text{C}'\text{N}$	$\rho \perp \text{CD}_3$	-	1070	-	-	845	841	835	845
$\nu_{\text{as}} \text{O-H-O}$		1100	-	1100	-	1100	-	1100	-
$\nu_1 \text{C10}_4^-$		-	935	-	935	-	935	-	940
$\nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N}$	$\nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N} + \rho // \text{CD}_3$	865	865	860	855	770	770	765	773
$\delta \text{OCN} + \nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N} + \nu_{\text{as}} \text{C}'\text{N} + \rho // \text{C}'\text{N}$		660	660	660	660	600	605	600	-
		645	660	650	660	625	626	625	630
$\nu_4 \text{C10}_4^-$		625	620	625	627	625	626	625	630
$\nu_2 \text{C10}_4^-$		-	460	-	460	-	461	-	465
$\delta \text{C}'\text{NC}'$		415	415	415	410	349	355	350	360
$\rho \text{C}'\text{NC}' + \delta \text{OCN}$	$\rho \text{C}'\text{NC}' + \delta \text{OCN} + \delta \text{C}'\text{NC}'$	320	-	320	-	295	300	300	295
$\nu_{\text{s}} \text{O-H-O}$		-	250	-	-	-	241	-	240

Liaisons CN centrales

Dans le composé 1:2, les vibrations νCO apparaissent pratiquement aux mêmes fréquences que celles observées pour le composé 1:1 ; il est normal de penser que les indices de liaisons entre $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ sont relativement voisins. La vibration de valence νCN est attendue légèrement plus basse que celle observée pour $(\text{DMF})\text{H}^+$.

En fait, dans les spectres i.r. des ions $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ et $(\text{DMF})_2\text{D}^+$, la bande intense à 1660 cm^{-1} possédant un épaulement assez prononcé vers 1695 cm^{-1} , comme on le distingue aisément sur la figure 34, est attribuée sans ambiguïté à νCN ; l'existence en Raman de la seule raie à 1695 cm^{-1} , permet d'y voir la composante en phase alors que la composante hors de phase est attribuée à la bande intense à 1660 cm^{-1} .

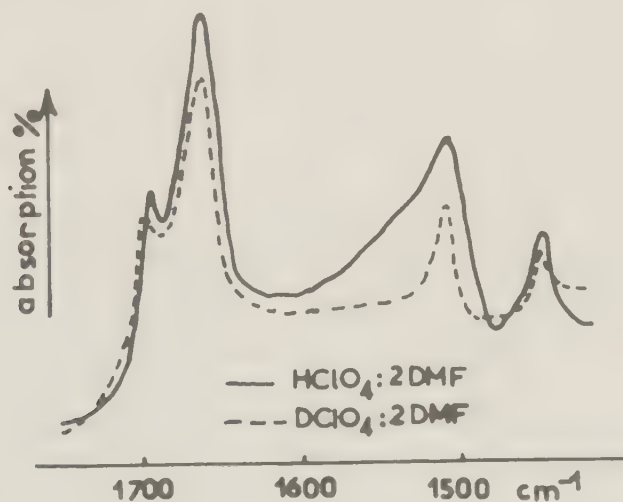


Fig. 34 Spectre i.r. des composés $\text{HClO}_4:2\text{DMF}$ et $\text{DClO}_4:2\text{DMF}$ cristallisés entre 1400 et 1800 cm^{-1} .

Pour $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$ et $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$, des faits semblables sont relevés. Une bande principale et un épaulement sont observés en i.r. à 1645 et 1675 cm^{-1} alors qu'en Raman, seule apparaît la deuxième bande.

Les fréquences de νCN , observées pour $(\text{DMF})_2\text{H}^+$, sont comparées à celles de $(\text{DMF})\text{H}^+$ dans le tableau XXIV. Les glissements de ces fréquences, observés lors de la substitution isotopique sur la base, respectivement de 18 et 20 cm^{-1} pour $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{DMF})_2\text{H}^+$, confirment l'attribution de ces bandes aux vibrations de valence νCN^+ .

Tableau XXIV

Comparaison des fréquences ν_{CN}^+
dans les ions diméthylformamidium et bis-diméthylformamidium

Modes	$(DMF)H^+$		$(DMF)D^+$		$(DMF)_2H^+$		$(DMF)_2D^+$	
	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R
ν_{CN}^+ (DMF)	1725	1738	1710	1725	1695 1660	1690	1695 1660	1695
ν_{CN}^+ (DMF-d ₇)	1700	1700	1695	1696	1675 1650	1675	1680 1650	1675

Liaisons C'N terminales

Vibrations de valence.

Pour $(DMF)H^+$, un léger abaissement des fréquences des vibrations de valence symétrique et antisymétrique $\nu_s C'N$ et $\nu_{as} C'N$ avait été constaté. Ce phénomène est observé pour $(DMF)_2H^+$ seulement pour la vibration $\nu_{as} C'N$; de 1250 cm^{-1} pour $(DMF)H^+$, elle glisse à 1240 cm^{-1} pour $(DMF)_2H^+$.

La vibration $\nu_s C'N$ n'est pas observée en i.r. ; il lui correspond en effet, dans le massif de la vibration $\nu_{as} OH$, une fenêtre de transmission (865 cm^{-1} pour $(DMF)_2H^+$ et 770 cm^{-1} pour $(DMF-d_7)_2H^+$). A ces fréquences correspond bien une raie dans le spectre Raman.

Vibrations de déformations.

On note en général peu de perturbations pour les vibrations de déformations $\delta C'NC'$ ou $\rho C'NC'$; en fait, $\delta C'NC'$ apparaît à 410 cm^{-1} dans le spectre de DMF, à 420 cm^{-1} dans celui de $(DMF)H^+$ et 415 cm^{-1} dans celui de $(DMF)_2H^+$; l'évolution paraît donc normale. La rotation dans le plan, $\rho C'NC'$, est localisée à 320 cm^{-1} pour DMF, à 340 cm^{-1} pour $(DMF)H^+$ et 340 cm^{-1} pour $(DMF)_2H^+$. Si l'on se réfère à la base deutériée, pour la base libre, $\delta C'NC'$ est localisée à 349 cm^{-1} , elle est retrouvée à 355 cm^{-1} pour $(DMF-d_7)H^+$ et à 350 cm^{-1} pour $(DMF-d_7)_2H^+$ tandis que $\rho C'NC'$ glisse de 295 cm^{-1} dans DMF-d₇, à 320 cm^{-1} et 300 cm^{-1} pour

$(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$ et $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$.

En définitive, les vibrations de déformations $\delta\text{C}'\text{NC}'$ et $\rho\text{C}'\text{NC}'$ sont moins perturbées dans l'ion bis-diméthylformamidium que dans l'ion diméthylformamidium.

Groupes méthyles et CH

Vibrations de valence.

On note une légère augmentation des fréquences des vibrations νCH , $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$, $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$ par rapport à celles de la base libre DMF ; en effet, pour $(\text{DMF})_2\text{H}^+$, elles apparaissent respectivement à 2940, 2880 et 3000 cm^{-1} avec une élévation de fréquence par rapport à la base de 20, 30, 60 cm^{-1} ; par rapport à DMF-d₇, cette différence est de 5, - 20 et 20 cm^{-1} , l'abaissement de la fréquence de $\nu_{\text{s}}\text{CH}_3$ faisant exception à la règle. L'élévation de fréquence des vibrations de valence est donc moins forte que pour le composé 1:1.

Vibrations de déformations.

Dans les spectres des ions $(\text{DMF})_2\text{H}^+$ ou $(\text{DMF})_2\text{D}^+$, existent des problèmes de couplages entre les vibrations de déformations δCH_3 , δCH et la vibration de valence νCO ; par contre, dans les spectres de $(\text{DMF-d}_7)_2\text{H}^+$ ou $(\text{DMF-d}_7)_2\text{D}^+$, ces couplages sont amenuisés. δCD apparaît à 1046 cm^{-1} , $\delta_{\text{s}}\text{CD}_3$ à 1070 cm^{-1} et $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$ à 1055 cm^{-1} . Dans le cas de la base hydrogénée complexée, un massif apparaît vers 1427 cm^{-1} , δCH est localisée cependant à 1370 cm^{-1} alors que dans la base libre, elle apparaît à 1385 cm^{-1} , comme nous l'avons signalé précédemment, cette fréquence est certainement très couplée avec νCO .

Les rotations dans le plan $\rho//\text{CH}_3$ et hors du plan $\rho\perp\text{CH}_3$ apparaissent respectivement à 1126 et 1065 cm^{-1} , alors que dans la base pure, elles sont situées à 1090 et 1060 cm^{-1} . $\rho//\text{CD}_3$ et $\rho\perp\text{CD}_3$ apparaissent à 900 et 845 cm^{-1} alors que dans la base pure (DMF-d₇), elles sont situées à 890 et 840 cm^{-1} .

Ici encore, on constate une très légère augmentation de fréquences des déformations des groupements méthyles et CH comme celà a été observé également dans le cas de $(\text{DMF})\text{H}^+$.

DISCUSSION ET CONCLUSION

Bien que toutes les vibrations de l'ion bis-diméthylformamidium n'aient pu être retrouvées, en particulier les vibrations relatives au pont OHO dont quatre seulement ont été reconnues ($\nu_{\text{as}}\text{OHO}$, $\nu_{\text{s}}\text{OHO}$, δOHO et γOHO), on peut consi-

dérer que la liaison centrale OHO est pratiquement symétrique. Il n'est pas possible dans le cadre de ce travail de fixer définitivement et précisément la symétrie de l'ensemble de l'ion.

Toutefois, on a remarqué dans les spectres i.r. et Raman, une activité quasi sélective ; en effet, si en i.r. n'apparaît que la vibration ν_{as} OHO, vibration en opposition de phase, et en Raman que la vibration en phase ν_s OHO, l'activité rigoureusement sélective ne s'applique qu'au pont OHO car pour les autres vibrations de l'ion on observe que cette activité n'est plus rigoureusement sélective.

Les vibrations en phase et en opposition de phase de diverses liaisons de la molécule DMF apparaissent en i.r. ; il faut souligner, toutefois, que l'intensité des bandes des vibrations en phase est très faible, tel est le cas des bandes ν_s CN⁺ et ν_s C(OH). En Raman, par contre, n'apparaissent que les raies correspondant aux vibrations en phase.

Ces observations, ainsi que l'encombrement stérique autour du pont OHO laissent supposer que l'ion (DMF)₂H⁺ est pratiquement symétrique et de symétrie certainement très proche d'une symétrie C_{2h}.

En conclusion, il est donc possible de faire réagir deux molécules de DMF sur la molécule de HClO₄. Si dans le composé (DMF)H⁺ClO₄⁻ existe une liaison hydrogène relativement forte entre le cation et l'anion, dans le composé 1:2, les ions ClO₄⁻ et (DMF)₂H⁺ sont retrouvés pratiquement libres. On doit tout naturellement penser que l'addition sur (DMF)H⁺ d'une nouvelle molécule de DMF, plus basique que ClO₄⁻, tend à en diminuer l'acidité et les interactions entre l'anion et le cation disparaissent.

En comparaison, on notera que les liaisons hydrogène externes entre anion et cation sont généralement plus longues pour H₅O₂⁺ que pour H₃O⁺ dans les perchlorates correspondants (88, 89) parce que, tout comme dans le cas précédent, l'addition de la base H₂O à l'ion acide H₃O⁺ a pour effet d'en diminuer l'acidité. C'est naturellement aussi pour cette raison que l'ion acétate-acide est moins acide que l'acide acétique.

CHAPITRE II Interaction acide nitrique - N,N-diméthylformamide

Cette étude est une suite logique aux travaux précédents. Rappelons en effet que l'acide nitrique réagit avec la base plus faible, MeNO_2 , par liaison hydrogène relativement faible pour former un composé 1:1 et que, d'autre part, le N,N-diméthylformamide est facilement protoné par l'acide perchlorique avec possibilité de formation des deux composés $\text{HClO}_4 : \text{DMF}$ et $\text{HClO}_4 : 2 \text{DMF}$.

Il semble que le couple $\text{HNO}_3\text{-DMF}$ doive se situer entre ces deux systèmes acide-base, en raison de la basicité et de l'acidité relatives des deux constituants.

Ce travail débute par l'étude des équilibres liquide-solide du système acide-base ; celle-ci fait apparaître l'existence de deux composés définis, $\text{HNO}_3 : \text{DMF}$ et $2 \text{HNO}_3 : \text{DMF}$.

La nature ionique de ces deux composés est démontrée par spectroscopie de vibrations i.r. et Raman. Leur insolubilité dans le tétrachlorure de carbone a rendu impossible l'étude quantitative des équilibres de dissociation.

SOUS-CHAPITRE IIa

Equilibres liquide-solide

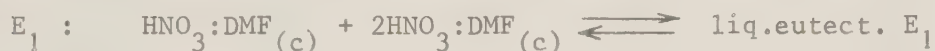
dans le système HNO_3 -DMF

Le diagramme d'équilibres est représenté sur la figure 35, il met en évidence l'existence de deux composés définis à fusion congruente :



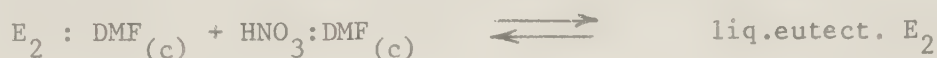
Il convient de signaler que les courbes de liquidus sont incomplètes en raison de la difficulté de cristallisation des mélanges, en particulier aux alentours des concentrations des eutectiques E_2 et E_3 .

Trois eutectiques stables ont été toutefois identifiés :



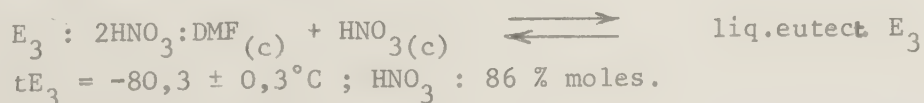
$$tE_1 = -38,4 \pm 0,4^\circ\text{C} ; \text{HNO}_3 : 56,2 \pm 0,4 \% \text{ moles.}$$

Le deuxième eutectique, entre DMF et $\text{HNO}_3:\text{DMF}$, défini par un palier d'invariance à $-108 \pm 5^\circ\text{C}$, décelé entre 0 et 13, puis 37 et 50 % en moles d'acide, ne peut être localisé correctement ; toutefois, on peut le situer approximativement autour de 20 % en moles d'acide, il correspond à l'équilibre :



Dans le domaine compris entre le composé $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$ et HNO_3 , l'imprécision est encore plus grande en raison des difficultés majeures de cristallisation.

Si un palier d'invariance est reconnu à $-80,3 \pm 0,3^\circ\text{C}$ entre 86 et 100 % en moles d'acide, il n'est pas détecté entre 66,66 % ($2\text{HNO}_3:\text{DMF}$) et 86 %. La possibilité d'existence d'un troisième composé défini à 75 % en moles d'acide ne peut donc être totalement exclue, pourtant, il semble plus logique d'attribuer ce palier à l'équilibre suivant :



Les composés mis en évidence dans ce travail vont être étudiés spectroscopiquement, on commencera par l'étude du composé 1:1.

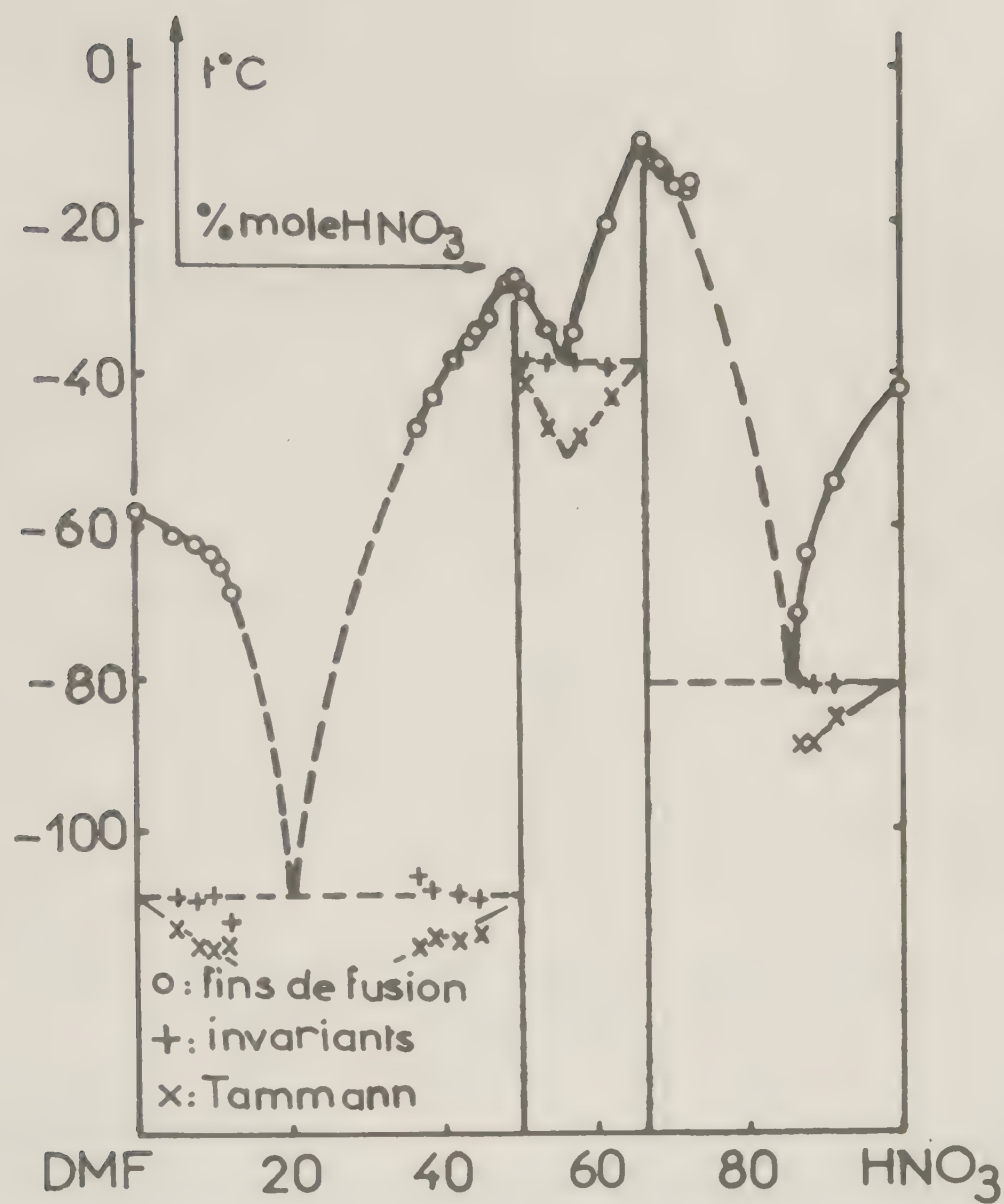


FIG. 35 EQUILIBRES LIQUIDE-SOLIDE DANS LE SYSTEME
 HNO_3 -DMF

SOUS-CHAPITRE IIb

Spectroscopie de vibrations
du composé $\text{HNO}_3 : \text{DMF}$

Les spectres i.r. et Raman des composés hydrogéné ($\text{HNO}_3:\text{DMF}$), partiellement deutériés ($\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ et $\text{DNO}_3:\text{DMF}$) et totalement deutérié ($\text{DNO}_3:\text{DMF-d}_7$) ont été enregistrés à -180°C entre 4000 et 200 cm^{-1} , ils sont reproduits sur les figures 36 et 37. Pour l'étude des vibrations dans le domaine de 1400 cm^{-1} , on analysera de préférence les composés avec DMF-d_7 alors que pour le domaine autour de 1000 cm^{-1} , il sera fait appel aux composés où figure la base hydrogénée DMF, en raison d'une part, des interférences avec les vibrations δCH_3 et δCH , d'autre part, de celles avec δCD_3 et δCD .

On remarque en particulier sur les spectres i.r. des différents composés, une large bande s'étendant de 1700 à 1400 cm^{-1} . Par contre dans le domaine entre 4000 et 1700 cm^{-1} , n'apparaît aucune bande autre que celles des vibrations de valence des groupes CH_3 et CH de la base, qui puisse nous révéler la présence de l'acide nitrique (VOH). Si HNO_3 n'apparaît pas dans les spectres, il y a donc eu protonation de DMF.

MISE EN EVIDENCE DE LA PROTONATION DE LA BASE

- ions NO_3^- et $(\text{DMF})\text{H}^+$ -

Existence de l'ion NO_3^- .

L'hypothèse de la protonation est confirmée par l'apparition dans les spectres i.r. et Raman des vibrations de l'ion NO_3^- . Cet ion est bien connu (90); s'il garde la symétrie D_{3h} , trois vibrations sont actives en i.r. (ν_2, ν_3, ν_4) et trois également en Raman (ν_1, ν_2, ν_4).

Sur le spectre Raman de $\text{HNO}_3:\text{DMF}$ apparaissent les quatre vibrations, ν_1 à 1040 cm^{-1} dont la raie est particulièrement intense, ν_2 à 840 cm^{-1} , ν_3 à 1350 cm^{-1} , et enfin, ν_4 à 700 cm^{-1} ; on peut comparer ces fréquences à celles observées par GIGUERE (91) pour le composé comparable $\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ ($1060, 815, 1253-1386, 723-737\text{ cm}^{-1}$).

Dans le spectre i.r. très dense, il est parfois difficile de localiser ces vibrations, néanmoins ν_3 et ν_4 apparaissent nettement à 1345 et 695 cm^{-1} ; ν_1 et ν_2 ne sont pas retrouvées en raison de l'interférence pour la première de la vi-

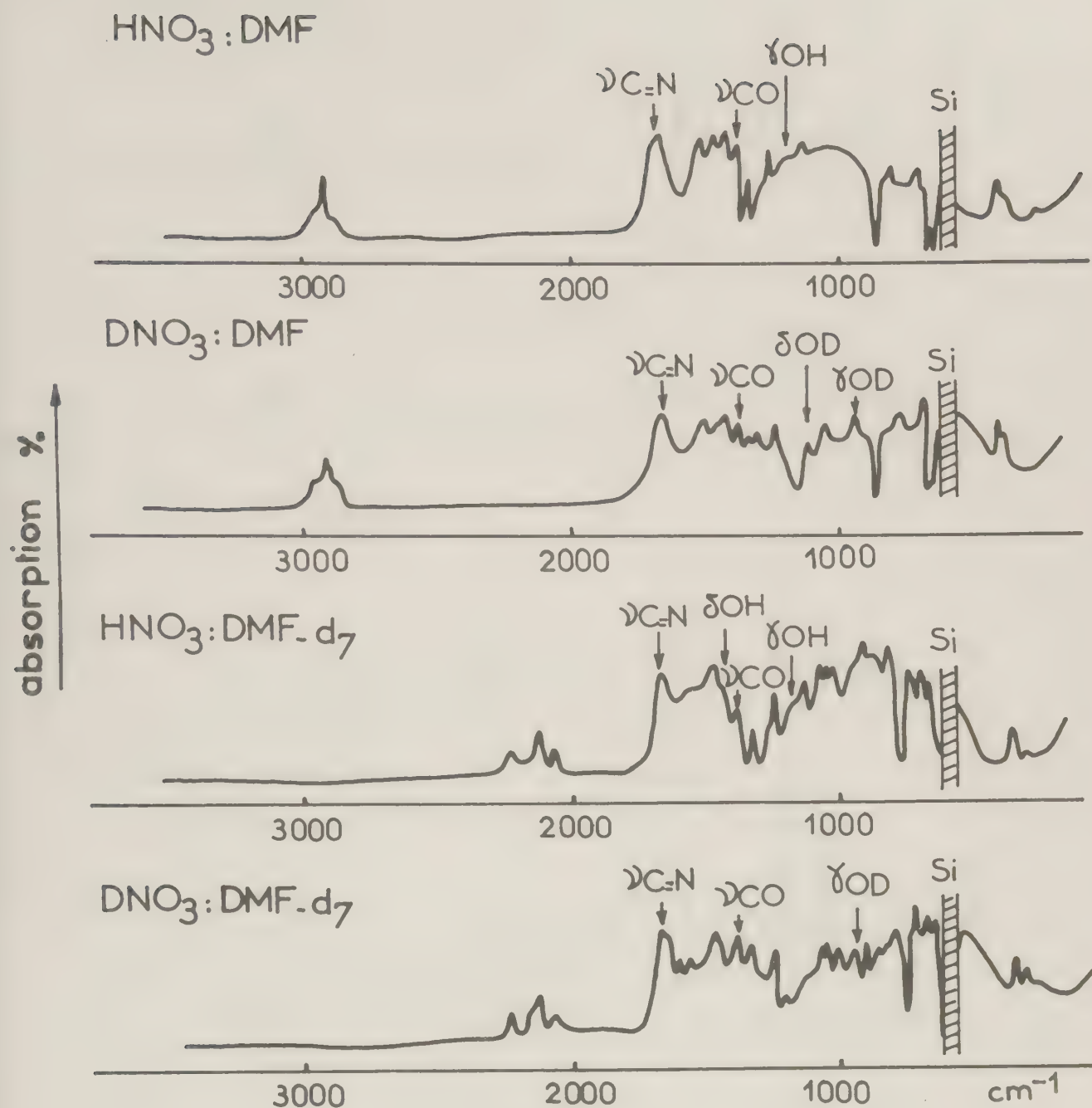


FIG. 36 SPECTRES I.R. ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1} DES COMPOSES
HNO₃:DMF, DNO₃:DMF, HNO₃:DMF-d₇ ET DNO₃:DMF-d₇ CRISTALLISES

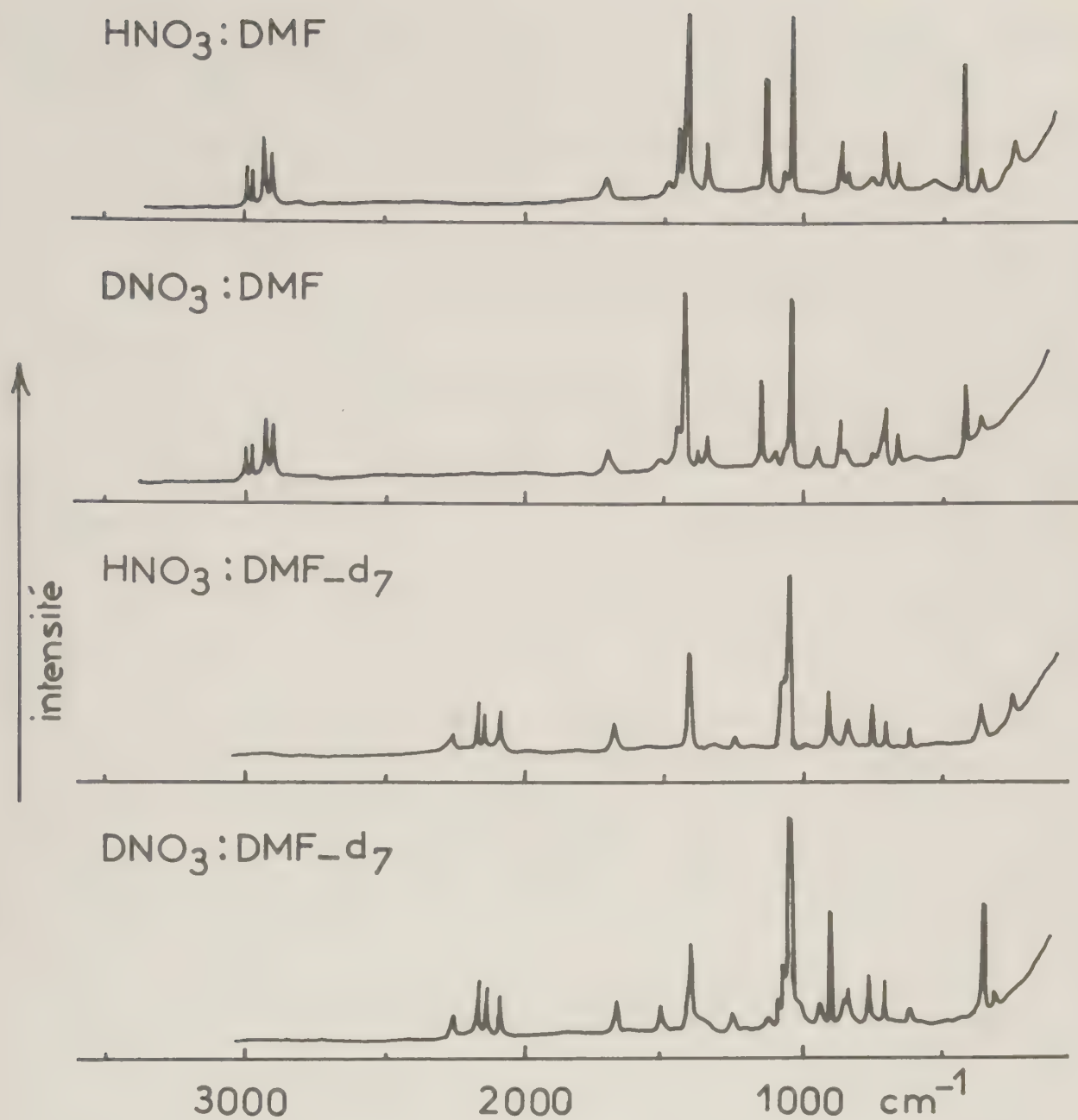


FIG. 37 SPECTRES RAMAN ENTRE 4000 ET 200 cm^{-1} DES COMPOSÉS
 $\text{HNO}_3:\text{DMF}$, $\text{DNO}_3:\text{DMF}$, $\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ ET $\text{DNO}_3:\text{DMF-d}_7$ CRISTALLISÉS

bration $\rho//CH_3$ de la base, et de la proximité pour la seconde d'une fenêtre de transmission dont l'existence sera expliquée dans la suite de ce travail.

Ces deux vibrations sont cependant repérées dans le spectre i.r. du composé $HNO_3:DMF-d_7$ à 1050 et 830 cm^{-1} .

L'existence de l'ion NO_3^- dans le composé 1:1 ne fait pas de doute, mais il est certain qu'il est très déformé. Il reste à en chercher les causes.

Existence de l'ion $(DMF)H^+$.

Dans le spectre Raman de $HNO_3:DMF$, apparaît une bande de fréquence élevée (1705 cm^{-1}), cette fréquence est voisine de celle observée précédemment pour le perchlorate de N,N-diméthylformamidium (1725 cm^{-1}) ou de celle observée par COUZI et HUONG (70) pour le fluorure de N,N-diméthylformamidium (1730 cm^{-1}).

Cette bande est relative à la vibration de valence de la liaison centrale NC de l'ion $(DMF)H^+$; elle est l'indice de la protonation sur le groupe CO de la base.

La fréquence correspondante plus basse que dans le perchlorate et le fluorure laisse supposer que l'ion est ici plus perturbé. La protonation serait donc moins nette que pour le perchlorate où l'on a montré qu'il existe entre les deux ions, une liaison hydrogène moyennement forte ; cela laisse alors présager entre les ions NO_3^- et $(DMF)H^+$ la présence d'une liaison hydrogène encore plus forte.

ETUDE DES VIBRATIONS DE L'ION $(DMF)H^+$

Dans le tableau XXV sont données toutes les fréquences des vibrations relatives à cet ion.

Vibrations du groupe COH.

Une des conséquences de la protonation de la base est, en i.r., l'absence déjà signalée de la bande νOH de l'acide nitrique. On a déjà indiqué la présence d'une large bande s'étendant de 1700 à 400 cm^{-1} et centrée vers 950 cm^{-1} pour $(DMF)H^+$. Le maximum de cette bande semble se déplacer vers les basses fréquences par deutériation ($(DMF)D^+$) avec un rapport isotopique approximativement de l'ordre de 1,35.

Par analogie avec le dénombrement déjà proposé pour le perchlorate, cette bande est attribuée à la vibration de valence νOH du groupe COH de $(DMF)H^+$;

TABLEAU XXV

Fréquences fondamentales i.r. et Raman des composés DMF-HNO₃, DMF-DNO₃, DMF-d₇-HNO₃
et DMF-d₇-DNO₃ cristallisés

DMF	Modes	DMF		DMF-HNO ₃		DMF-DNO ₃		DMF-d ₇		DMF-d ₇ -HNO ₃		DMF-d ₇ -DNO ₃	
		i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R	i.r.	R
$\nu_{as} CH_3$		2940	2960	2990	2994	2992	2996	2220	2220	2240	2260	2241	2250
νCH		2920	2935	2940	2942	2942	2945	2075	2075	2075	2090	2080	2080
$\nu_s CH_3$		2850	2880	2900	2910	2905	2915	2160	2163	2130	2170	2135	2150
$\nu C=N$				1700	1705	1700	1695	1397	1398	1685	1680	1680	1665
$\nu CO + \nu CN + \delta CH$		1660	1665					1650	1628				
$\delta_s CH_3 + \delta CH_3 + \nu CN + \rho CH_3$		1500	1512	1510	1490	1500	1500	1129	1126	1130	-	1130	1130
$\delta_{as} CH_3$		1460	1465	1460	-	1460	1450	1070	1065	-	1075	1075	1070
$\delta_s CH_3 + \delta CH_3$		1430	1437	-	1448	-	-	1050	1048	-	-	1050	-
$\delta_{as} CH_3$		1410	1413	1420	1418	1420	1427	1080	1076	-	-	-	1090
$\delta_s CH_3$		1390	1395	1370	-	1380	1380	1041	1036	1030	-	1030	-
δCH		1375	1384										
$\delta_s CH_3 + \nu CN + \nu_s C'N$				1345	1347	1345	1350			1470	-	1470	1513
$\nu_3 NO_3^-$				-	-	-	-	1340	-	1340	-	1340	1350
δOH				-	-	1110	1100	1440	-	1440	-	-	-
$\nu C(OH)$				-	-	-	-	1395	1404	1395	-	1390	1400
νOH				1300	-	1200	-	1300	-	1200	-	1200	-
γOH				1180	-	950	958	1180	-	1180	-	940	940
$\nu_{as} C'N$		1255	-	1260	-	1250	-	1260	-	1245	1247	1245	1245
$\rho // CH_3$	$\rho // CD_3 + \delta CD$	1090	1094	-	1128	-	1144	893	890	910	911	910	908
$\rho \perp CH_3$	$\rho \perp CD_3$	1060	1070	-	1070	1060	1070	840	840	860	850	860	860
$\nu_1 NO_3^-$				1040	1040	-	1040			1050	1048	1050	1048
$\nu_s C'N$	$\nu_s C'N + \rho // CD_3$	862	865	865	870	860	870	765	768	770	760	770	777
$\nu_2 NO_3^-$				-	841	-	840			830	-	840	848
$\nu_4 NO_3^-$				700	705	695	700			680	705	720	708
$\delta OCN + \nu_s C'N + \nu C'N + \rho C'NC'$		660	659	-	-	-	655	625	620	610	620	615	-
$\delta C'NC'$		405	410	400	415	410	415	345	349	360	361	360	359
$\rho C'NC'$	$\rho C'NC' + \delta OCN + \delta C'NC'$	320	326	370	370	370	370	300	295	-	-	320	310
$\nu O-H \dots O$				-	260	-	-			-	253	-	-

on y remarque les deux fenêtres de transmission à 865 et 665 cm^{-1} qui caractérisent les liaisons hydrogène très fortes.

On remarque à une fréquence supérieure, l'existence d'une bande moins large dont le maximum (1500 cm^{-1}) semble se déplacer également par deutériation, on peut voir là, peut-être, la présence de l'harmonique de la bande principale (950 cm^{-1}). A 260 et 253 cm^{-1} , on observe dans les spectres Raman de $\text{HNO}_3:\text{DMF}$ et $\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$, une bande pouvant être attribuée à la vibration du pont $\text{VO-H}\dots\text{O}$.

Dans le spectre i.r. de $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$ apparaît une bande d'intensité moyenne à 1440 cm^{-1} , en épaulement à une bande d'intensité plus grande à 1470 cm^{-1} . Cette bande disparaît dans le spectre de l'homologue deutérié $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+$, elle est attribuée à la déformation dans le plan, δOH .

δOD est repérée à 1110 cm^{-1} dans le spectre i.r. de $(\text{DMF})\text{D}^+$; elle n'apparaît pas dans celui de $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+$, en raison de l'interférence des vibrations δCD_3 ; le rapport isotopique de 1,29 paraît convenable.

La vibration de déformation hors du plan, γOH , est localisée à 1180 cm^{-1} dans les spectres i.r. de $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$; dans les spectres des homologues deutériés, cette bande glisse à 940 cm^{-1} avec un rapport isotopique $\rho = 1,23$ légèrement plus faible que celui observé pour δOH .

La protonation doit provoquer, en outre, un abaissement considérable de la fréquence de la vibration de valence vCO . Pour le composé $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+\text{ClO}_4^-$, rappelons que vCOH est localisée à 1380 cm^{-1} alors que pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+\text{NO}_3^-$, on la retrouve à 1385 cm^{-1} sur le spectre i.r. et à 1400 cm^{-1} sur le spectre Raman; en outre, cette fréquence est légèrement sensible à la deutériation puisqu'elle diminue de 5 cm^{-1} pour $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+$, ce qui confirme bien l'attribution précédente.

Pour $(\text{DMF})\text{H}^+$, l'interprétation des spectres est plus délicate, car dans ce domaine, interfèrent toutes les vibrations de déformations des groupes méthyles et CH de la base, ce qui empêche toute attribution précise de vC(OH) .

Vibration de déformation du groupe CO.

La vibration δOCN ne semble pas perturbée par la protonation, on retrouve en effet le même phénomène déjà observé pour le perchlorate; sur le spectre Raman de $(\text{DMF})\text{H}^+$, δOCN apparaît à la même fréquence que celle de la base libre (660 cm^{-1}).

Sur le spectre i.r., elle est caractérisée par l'existence d'une fenêtre de transmission identique à celle observée pour l'ion $(\text{DMF})_2\text{H}^+$.

L'effet EVANS (87) est là aussi provoqué par l'interaction du niveau étroit δOCN et du niveau large νOH . On note d'ailleurs un déplacement de cette fenêtre jusqu'à 615 cm^{-1} dans le spectre i.r. de $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$, fréquence qui correspond à la raie Raman observée à 620 cm^{-1} .

Dans l'ensemble des spectres, la vibration δOCN est peu perturbée, seule une diminution de fréquence de 5 à 10 cm^{-1} par rapport à la base libre, est généralement observée

Vibrations des liaisons C'N.

Les vibrations de valence $\nu_{\text{as}}\text{C}'\text{N}$ et $\nu_{\text{s}}\text{C}'\text{N}$ dans $(\text{DMF})\text{H}^+$ sont également peu perturbées par rapport à celles de la base libre. Elles apparaissent en effet à 1260 et 865 cm^{-1} contre 1255 et 862 cm^{-1} pour DMF.

A $\nu_{\text{s}}\text{C}'\text{N}$, il correspond sur les spectres i.r., une nouvelle fenêtre de transmission (865 cm^{-1}). Pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$, cette fenêtre se déplace à 770 cm^{-1} , fréquence qui correspond à la raie Raman observée à 760 cm^{-1} et attribuée à $\nu_{\text{s}}\text{C}'\text{N}$.

La fréquence de la déformation $\delta\text{C}'\text{NC}'$ de la base augmente de 5 cm^{-1} pour $(\text{DMF})\text{H}^+$; un glissement dans le même sens est observé pour $\rho\text{C}'\text{NC}'$, il est de 44 cm^{-1} pour $(\text{DMF})\text{H}^+$ et de 20 cm^{-1} pour $(\text{DMF-d}_7)\text{H}^+$.

Vibrations des groupes méthyles et CH.

On observe généralement pour les vibrations de valence νCH_3 et νCH , de légères élévations de fréquences. Ces élévations sont cependant moins importantes que celles observées pour le perchlorate, puisqu'elles ne sont ici que de l'ordre de 20 à 50 cm^{-1} au lieu de 60 à 70 cm^{-1} pour le perchlorate.

Une des vibrations les plus perturbées est la rotation $\rho//\text{CH}_3$ qui glisse de 1090 cm^{-1} dans DMF libre, à 1128 cm^{-1} .

Les déformations δCH_3 et δCH paraissent peu perturbées par la protonation comme on peut en juger dans le tableau XXV.

LIAISON HYDROGENE ENTRE LES IONS DIMETHYLFORMAMIDIUM ET NITRATE

Cette liaison hydrogène est confirmée d'une part, par l'abaissement considérable de la fréquence de la vibration νOH de $(\text{DMF})\text{H}^+$, d'autre part, par les levées d'interdiction et de dégénérescence des vibrations de l'ion nitrate.

La bande VOH, considérablement élargie et centrée vers 950 cm^{-1} , est caractéristique d'une liaison hydrogène très forte ; on note, d'ailleurs, au sein de ce massif, les fenêtres de transmission correspondant aux vibrations du squelette de DMF, δOCN et $\nu_{\text{C}'\text{N}}$. Il apparaît, d'autre part par deutériation, un glissement isotopique que l'on peut estimer à 250 cm^{-1} ($\rho = 1,34$).

Si la liaison hydrogène intervient entre $(\text{DMF})\text{H}^+$ et NO_3^- , on doit noter des perturbations sensibles des vibrations de l'ion nitrate ; les fréquences correspondantes sont données dans le Tableau XXVI.

Tableau XXVI

Fréquences comparées de NO_3^- dans les nitrates de
N,N-diméthylformamidium et d'oxonium

Modes	$(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$		$\text{H}_3\text{O}^+\text{NO}_3^-$ (GIGUERE)
	i.r.	R	i.r.
$\nu_1 (\text{A}_1')$	1040	1040	1060
$\nu_2 (\text{A}_2'')$	840-830	840	815
$\nu_3 (\text{E}')$	1470	1470-1513	1386
	1345	1347	1253
$\nu_4 (\text{E}')$	705	705	737
	680		723

Il y a levée d'interdiction puisque les vibrations apparaissent toutes aussi bien en i.r. qu'en Raman ; la levée de dégénérescence apparaît nettement pour ν_3 qui éclate en deux bandes, l'une à 1345 et l'autre à 1470 cm^{-1} . Dans le spectre Raman du composé $(\text{DMF-d}_7)\text{D}^+\text{NO}_3^-$, la deuxième bande apparaît à une fréquence légèrement plus élevée (1513 cm^{-1}).

CONCLUSION

L'acide nitrique protone le N,N-diméthylformamide pour former un composé ionique $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$, les deux ions interagissent cependant par liaison hydrogène

très forte, de force supérieure à celle qui existe dans le composé $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ et ceci démontre clairement que l'acide nitrique est, vis-à-vis du N,N-diméthylformamide, un acide bien moins fort que l'acide perchlorique.

Pour le nitrate, on se trouve en présence d'une liaison hydrogène de force comparable à celle de HF_2^- (92) , H_5O_2^+ (93), tandis que pour le perchlorate, la liaison hydrogène est de la force de celle des composés i de HADZI (64). L'application des règles empiriques de NAKAMOTO, MARGOSHES et RUNDLE (84) permet, en l'absence de toute autre donnée structurale, d'évaluer approximativement la distance O-O à 2,45 Å.

SOUS-CHAPITRE IIc

Spectroscopie de vibrations
du composé $2\text{HNO}_3 : \text{DMF}$

Les spectres i.r. et Raman des composés hydrogéné ($2\text{HNO}_3:\text{DMF}$), partiellement deutériés ($2\text{DNO}_3:\text{DMF}$ et $2\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$), totalement deutérié ($2\text{DNO}_3:\text{DMF-d}_7$) enregistrés à -180°C , sont représentés sur les figures 38 et 39. Les spectres i.r. sont caractérisés par deux larges absorptions entre 2700 et 400 cm^{-1} , sensibles à la deutériation de l'acide nitrique.

MISE EN EVIDENCE D'UN COMPOSE IONIQUE



Existence de l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$.

Cet ion est caractérisé par l'existence sur les spectres i.r. des composés $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$ et $2\text{DNO}_3:\text{DMF}$, d'une bande intense à 1700 et 1715 cm^{-1} ; les fréquences Raman correspondantes sont de 1715 et 1717 cm^{-1} .

Cette bande est caractéristique de la vibration de valence VCN^+ de l'ion N,N-diméthylformamidium. Si DMF-d_7 est substitué à DMF , les fréquences glissent jusqu'à 1680 cm^{-1} .

La fréquence de VCN^+ est ici plus élevée que celle observée pour le composé 1:1 ($\text{HNO}_3:\text{DMF}$); ceci semble a priori indiquer que l'ion diméthylformamidium y est plus libre; cette fréquence est cependant moins élevée que dans le cas du perchlorate (1725 cm^{-1}) et on doit penser que l'ion est alors moins libre dans $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$ que dans le perchlorate de diméthylformamidium.

Existence de deux liaisons hydrogène fortes.

Dans le spectre i.r. de $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$, apparaissent entre 2700 et 400 cm^{-1} deux larges massifs centrés approximativement à 2500 et 1450 cm^{-1} et caractéristiques de deux liaisons hydrogène fortes. Il est logique de penser qu'une de ces liaisons relie le cation $(\text{DMF})\text{H}^+$, mis en évidence précédemment, à un anion qui ne peut être ici que $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$.

Dans le composé $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$, nous avons montré qu'il existait entre les deux ions une liaison hydrogène très forte (VOH à 950 cm^{-1}); il est alors normal d'attendre, pour $(\text{DMF})\text{H}^+(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$, une fréquence supérieure pour VOH , étant

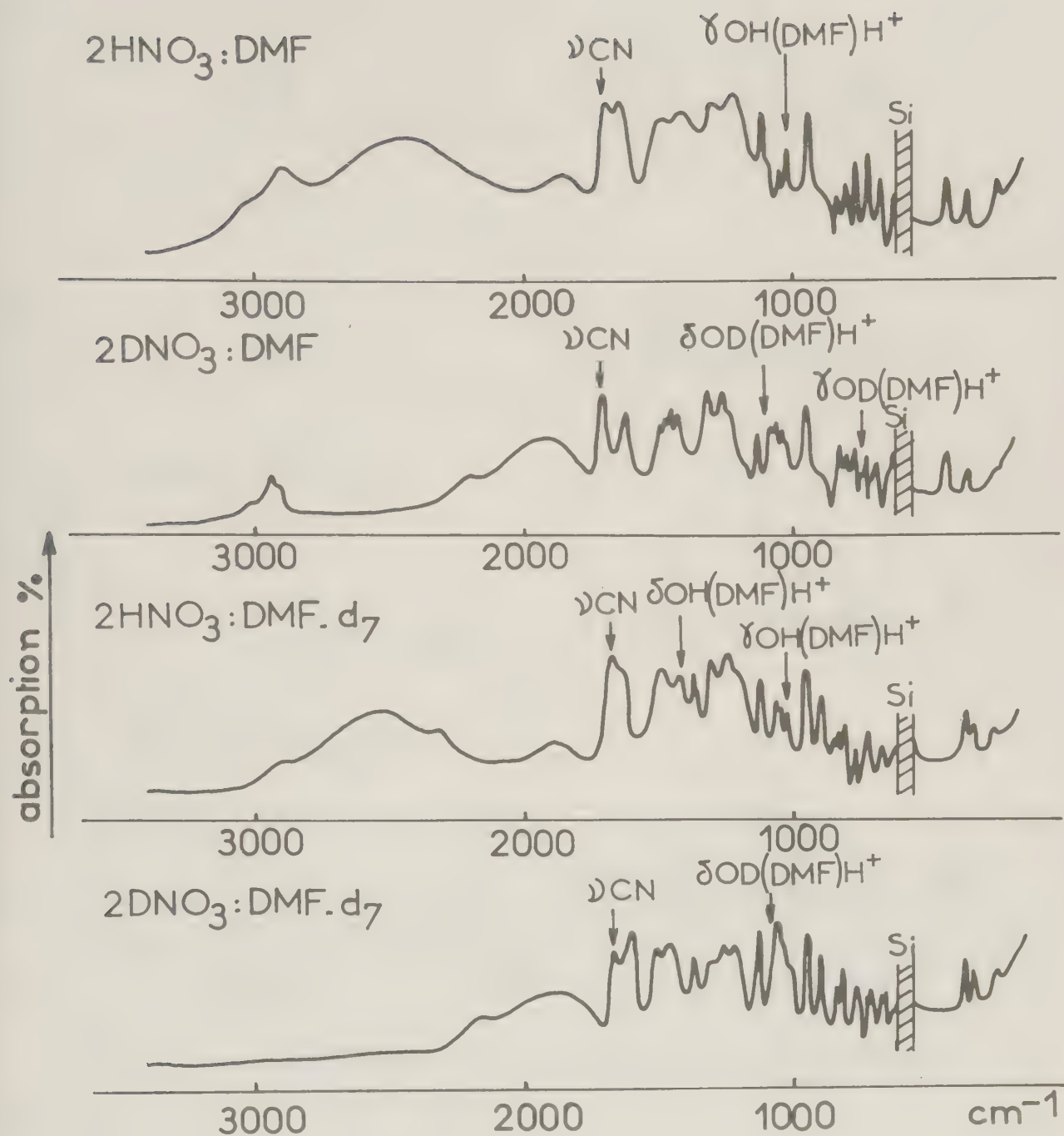
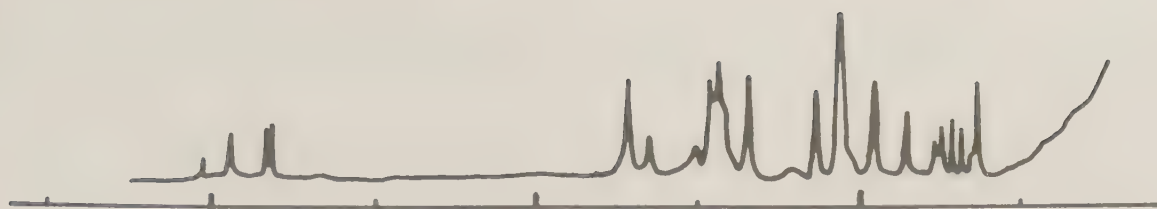
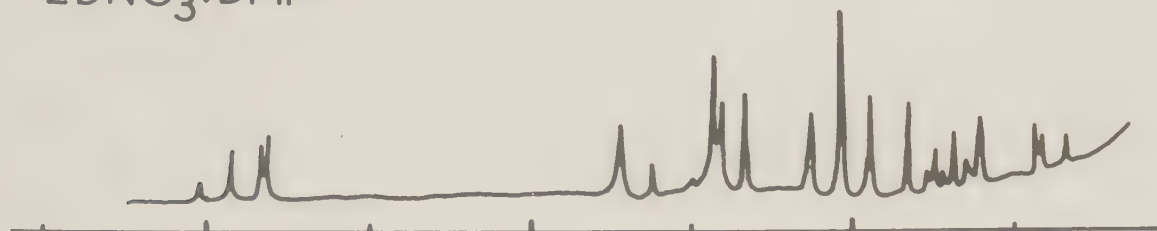


FIG.38 SPECTRES I.R. ENTRE 4000 et 200 cm^{-1} DES COMPOSES
 $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$, $2\text{DNO}_3:\text{DMF}$, $2\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ ET $2\text{DNO}_3:\text{DMF-d}_7$ CRISTALLISES

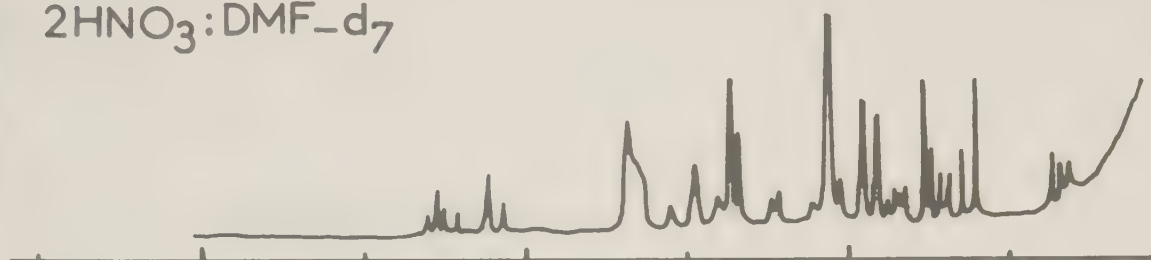
2 HNO₃:DMF



2 DNO₃:DMF



2 HNO₃:DMF-d₇



2 DNO₃:DMF-d₇

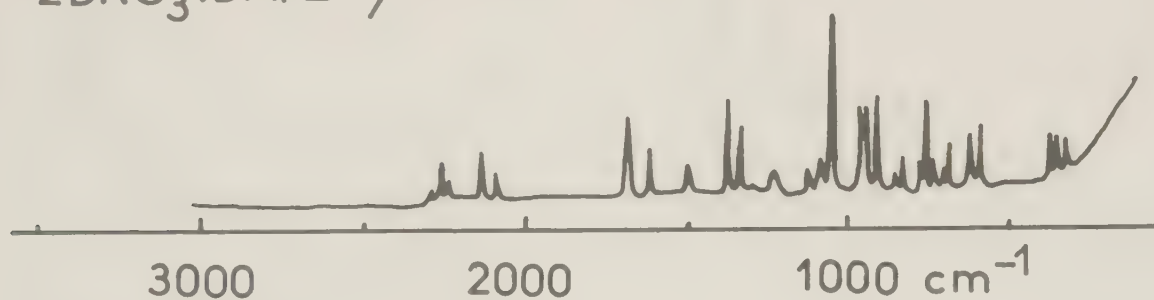


FIG.39 SPECTRES RAMAN ENTRE 4000 ET 200 cm⁻¹ DES COMPOSES 2HNO₃:DMF, 2DNO₃:DMF, 2HNO₃:DMF-d₇ ET 2DNO₃:DMF-d₇ CRISTALLISES

donné la basicité beaucoup moins forte de l'anion. Il est impossible malgré celà de choisir pour l'instant entre les deux fréquences (2500 et 1450 cm^{-1}).

Une analyse plus approfondie du large massif centré à 1450 cm^{-1} met en évidence l'existence de deux fenêtres de transmission (860 et 650 cm^{-1}) qui, comme pour $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$, sont dues à l'effet EVANS (87) et correspondent aux vibrations $\nu_s\text{C}'\text{N}$ et δOCN de DMF.

En conséquence, il est logique d'attribuer ce massif à la liaison hydrogène entre $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$, qui est, comme nous l'avons supposé précédemment, intermédiaire entre celles observées dans $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$ (950 cm^{-1}) et $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ (2750 cm^{-1}).

Le deuxième massif (2500 cm^{-1}) doit donc être attribué à une liaison hydrogène dans l'ion $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$. Nous avons, par ailleurs, étudié cet ion dans le composé $\text{RbNO}_3:\text{HNO}_3$, le spectre i.r. est reporté sur la figure 40.

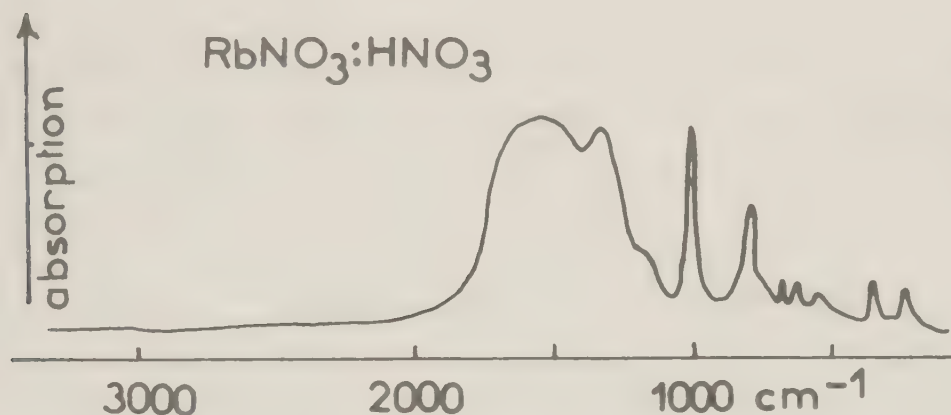


Fig.40 Spectre i.r. entre 4000 et 200 cm^{-1} du nitrate de rubidium cristallisé.

Dans ce composé l'ion $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$ y est libre et la liaison hydrogène interne est caractérisée dans le spectre i.r. par une large bande centrée à 1450 cm^{-1} . D'autre part, on remarque l'absence des vibrations de HNO_3 et particulièrement de la vibration caractéristique $\delta_s\text{NO}_2$. Pour $(\text{DMF})\text{H}^+(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$ où l'anion est fortement perturbé par le cation, il est normal que la liaison hydrogène interne de l'anion soit plus faible et que l'on y retrouve en conséquence les vibrations caractéristiques de NO_3^- et HNO_3 .

Le composé $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$ est formé par réaction d'une molécule d'acide nitrique sur le nitrate de diméthylformamidium (composé 1:1) ; sa structure est représentée sur la figure 41.

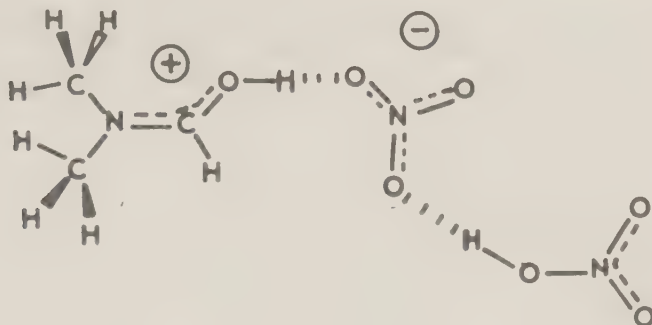


Fig.41 Composé $2\text{HNO}_3 : \text{DMF}$

On peut décomposer l'étude spectroscopique de ce composé en l'analyse vibrationnelle des ions $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$; ces ions interagissant cependant fortement entre eux, il en sera obligatoirement rendu compte dans la suite de ce travail.

SPECTRE DE VIBRATIONS DE L'ION $(\text{DMF})\text{H}^+$

On ne revient pas sur la vibration de valence νCN^+ de la liaison centrale étudiée dans un paragraphe précédent. On aborde l'étude des vibrations du groupe COH , suivie de celle des autres liaisons, les fréquences correspondantes sont données dans le tableau XXVII.

Vibrations du groupement COH.

En premier lieu, il convient d'insister sur le fait que l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$ est considérablement perturbé par une liaison hydrogène sur le groupement OH , ce qui doit se répercuter sur toutes ses vibrations.

La vibration de valence νOH est caractérisée, comme on l'a vu précédemment, par un large massif s'étendant de 1800 à 400 cm^{-1} et centré vers 1450 cm^{-1} , ce maximum glisse par deutériation jusqu'à 1250 cm^{-1} avec un rapport isotopique de 1,12.

TABLEAU XXVII

Fréquences fondamentales i.r. et Raman des composés $2\text{HNO}_3\text{-DMF}$, $2\text{DNO}_3\text{-DMF}$,
 $2\text{HNO}_3\text{-DMF-d}_7$ et $2\text{DNO}_3\text{-DMF-d}_7$ cristallisés

DMF	Modes	DMF-d ₇	2HNO ₃ -DMF		2DNO ₃ -DMF		2HNO ₃ -DMF-d ₇		2DNO ₃ -DMF-d ₇	
			i.r	R	i.r	R	i.r	R	i.r	R
$\nu_{\text{as}} \text{CH}_3$			3020	3025	3020	3025	-	2311	-	-
νCH			2958	2950	2960	2950	-	2129	-	-
$\nu_{\text{s}} \text{CH}_3$			2820	2825	2830	2825	-	2280	-	-
$\nu \text{OH, HNO}_3$			2500	-	1900	-	2500	-	1900	-
νCN			1700	1715	1715	1717	1680	1693	1680	1692
$\nu_{\text{as}} \text{NO}_2$			1660	1660	1610	1610	1660	1660	1605	1614
$\nu_3 \text{NO}_3$			1500 1470	-	1500 1470	1490	1500	1474	1470 1500	1500
$\nu_{\text{s}} \text{NO}_2$			-	1348	1330	1341	1300	1342	1320	1341
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 + \delta_{\text{as}} \text{CH}_3 + \nu \text{CN} + \rho \text{CH}_3$		$\delta_{\text{s}} \text{CD}_3 + \nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N}$	-	1500	1490	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3$		$\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$	-	1470	1460	1450	1110	-	1100	-
$\delta_{\text{as}} \text{CH}_3 + \delta_{\text{s}} \text{CH}_3$		$\delta_{\text{as}} \text{CD}_3$	-	1440	-	-	1050	-	1055	-
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3$		$\delta_{\text{s}} \text{CD}_3$	-	1430	1430	1426	1038	-	1038	-
δCH		$\delta \text{CD} + \delta_{\text{s}} \text{CD}_3$	-	-	-	-	-	-	-	-
$\delta_{\text{s}} \text{CH}_3 + \nu \text{CN} + \nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N}$			-	-	-	-	-	-	-	-
$\nu \text{C-OH}$			-	-	-	-	1370	1375	1370	1375
$\delta \text{OH}(\text{DMF})\text{H}^+$			-	-	1080	-	1405	1405	1080	1080
$\nu \text{OH}(\text{DMF})\text{H}^+$			1450	-	1300	-	1450	1450	1300	-
$\gamma \text{OH}(\text{HNO}_3)$			-	-	-	-	1245	-	-	970
$\nu_{\text{as}} \text{C}'\text{N}$			1220	-	1220	-	1210	1210	1210	-
$\rho // \text{CH}_3$		$\rho // \text{CD}_3 + \delta \text{CD}$	1140	1135	1130	1148	910	913	905	907
$\rho \perp \text{CH}_3$		$\rho \perp \text{CD}_3$	1110	-	-	1090	850	850	845	850
$\nu_1 \text{NO}_3^-$			1040	1058	1060	1041	-	1059	-	1046
$\gamma \text{OH}(\text{DMF})\text{H}^+$			1020	1025	745	740	1020	1025	-	-
$\delta_{\text{s}} \text{NO}_2$			940	958	950	950	950	958	950	956
$\nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N}$		$\nu_{\text{s}} \text{C}'\text{N} + \rho // \text{CD}_3$	855	847	850	830	770	768	770	761
$\nu_2 \text{NO}_3^-$			830	-	830	-	830	828	830	825
$\nu_4 \text{NO}_3^-$			720 680	718 694	720 687	720 690	720 685	720 693	710 685	710 689
ρNO_2			770	770	-	770	775	-	775	775
$\nu \text{N-OH}$			-	750	740	738	750	750	745	745
$\delta \text{ON}(\text{OH})$			-	644	-	613	650	644	650	613
δOCN			-	652	-	-	-	607	-	597
$\delta \text{C}'\text{NC}'$			415	-	420	431 411	360	375 357	360	374 350
$\rho \text{C}'\text{NC}' + \delta \text{OCN}$		$\rho \text{C}'\text{NC}' + \delta \text{OCN} + \delta \text{C}'\text{NC}'$	350	-	350	340	330	335	330	325

La vibration de déformation dans le plan, δOH , doit apparaître à une fréquence élevée, intermédiaire entre celles observées pour le perchlorate de diméthylformamidium (1345 cm^{-1}) et le nitrate (1440 cm^{-1}). Sur le spectre i.r. du composé $2\text{ HNO}_3:\text{DMF-d}_7$, est relevée, à 1405 cm^{-1} , une bande d'intensité moyenne; la raie Raman correspondante est d'insensibilité plus faible. Par deutériation, cette bande glisse jusqu'à 1080 cm^{-1} , avec un rapport isotopique de 1,30 tout à fait convenable qui permet de l'attribuer à δOH .

On retrouve, en outre, sur le spectre i.r. de $2\text{ HNO}_3:\text{DMF}$, une bande d'intensité moyenne à 1020 cm^{-1} , qui glisse par deutériation jusqu'à 745 cm^{-1} avec un rapport isotopique de 1,36 ; cette bande doit être attribuée à la vibration de déformation hors du plan γOH , on remarque que sa fréquence est intermédiaire entre celles observées pour $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ (790 cm^{-1}) et $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$ (1180 cm^{-1}).

La vibration de valence $\nu\text{C(OH)}$ est localisée à 1380 et 1385 cm^{-1} dans le perchlorate et le nitrate de diméthylformamidium, elle est en fait peu influencée par la force de la liaison hydrogène. Elle est retrouvée ici à 1370 cm^{-1} , fréquence légèrement plus basse que celle attendue. Il faut signaler toutefois que cette vibration peut être couplée avec la vibration δOH , et sa fréquence sensiblement perturbée.

Déformation du groupe CO.

La vibration de déformation δOCN n'apparaît dans les spectres i.r. que sous forme de fenêtres de transmission à 650 et 607 cm^{-1} ; l'observation de ces fenêtres, à basse température, en est d'ailleurs gênée par l'absorption des faces en silicium.

Les raies Raman correspondantes sont repérées à 652 et 607 cm^{-1} . On remarque ici que cette vibration est, comme pour tous les composés étudiés précédemment, peu perturbée par rapport à la base ; les abaissements de fréquences par rapport à DMF et DMF- d_7 sont respectivement de l'ordre de 7 et 13 cm^{-1} .

Vibrations des liaisons C'N.

On ne revient pas ici sur la vibration de valence νCN^+ de la liaison CN centrale dont il a été parlé précédemment, mais sur les vibrations des liaisons C'N terminales, ν_s et $\nu_{as}\text{ C'N}$, $\delta\text{C'NC'}$ et $\rho\text{C'NC'}$.

Absente sur les spectres Raman, $\nu_{as}\text{ C'N}$ est localisée en i.r. à 1220 et 1210 cm^{-1} pour les composés $2\text{ HNO}_3:\text{DMF}$ et $2\text{ HNO}_3:\text{DMF-d}_7$. $\nu_s\text{ C'N}$ apparaît par contre en i.r. , sous forme d'une fenêtre de transmission située vers 855 et 770 cm^{-1} pour ces mêmes composés et pointées plus précisément en Raman à 847 et 768

cm^{-1} . Ces vibrations sont peu perturbées par rapport à celles de la base ; si l'on note un abaissement de fréquence de 40 cm^{-1} pour ν_{as} par rapport à DMF et DMF- d_7 , cet abaissement n'est plus pour ν_s que de 15 cm^{-1} par rapport à DMF et nul par rapport à DMF- d_7 .

On note une légère augmentation de 10 et 30 cm^{-1} des fréquences des vibrations $\delta\text{C}'\text{NC}'$ et $\rho\text{C}'\text{NC}'$ par rapport à la base hydrogénée, cette augmentation est de 10 et 35 cm^{-1} dans le cas de la base deutériée.

Vibrations des groupes méthyles et CH.

Dans le spectre i.r. de $2 \text{ HNO}_3:\text{DMF}$, les vibrations de valence $\nu_{\text{as}}\text{CH}_3$, $\nu_s\text{CH}_3$ et νCH sont observées respectivement à 3020, 2820, 2958 cm^{-1} , au lieu de 2940, 2850 et 2920 cm^{-1} pour la base libre ; les vibrations de déformations ne sont que très difficilement observables dans ce spectre en raison de l'interférence du massif νOH de $(\text{DMF})\text{H}^+$, centré vers 1450 cm^{-1} . Sur le spectre Raman, on observe cependant quatre bandes à 1500, 1470, 1440, 1430 cm^{-1} que l'on associe aux bandes observées pour DMF libre à 1500, 1460, 1432, 1405 et 1305 cm^{-1} ; on remarque donc dans l'ensemble, une légère augmentation des fréquences dont l'attribution est donnée dans le tableau XXVII.

On remarque, d'autre part, une élévation des fréquences $\rho//$ et $\rho\perp\text{CH}_3$ de l'ordre de 50 cm^{-1} par rapport à la base libre.

En conclusion, comme dans le cas de $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ et $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$, une augmentation modérée des fréquences des vibrations des groupes CH_3 et CH est observée ; cette augmentation est donc bien caractéristique de la protonation de la base.

SPECTRES DE VIBRATIONS DE L'ION $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$

Dans un paragraphe précédent, il a été supposé que cet ion n'était pas symétrique, en effet sur tous les spectres on distingue nettement les vibrations de NO_3^- de celles de HNO_3 .

Il est donc logique d'étudier séparément les vibrations de l'acide et celles de l'ion nitrate en rendant compte de l'interaction forte par liaison hydrogène entre les deux.

Vibrations de HNO_3 *Vibrations du groupement OH.*

La bande large centrée à 2500 cm^{-1} dans le spectre i.r. de $2\text{ HNO}_3:\text{DMF}$ et 1900 cm^{-1} dans celui de $2\text{ DNO}_3:\text{DMF}$ a déjà été attribuée à la vibration de valence νOH de l'acide nitrique engagé par liaison hydrogène sur NO_3^- . Cette liaison hydrogène est donc moins forte que celle observée entre $(\text{DMF})\text{H}^+$ et $(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$.

Le problème le plus difficile semble être ici la localisation des vibrations de déformations δOH et γOH de HNO_3 .

On sait que dans le cristal HNO_3 où les liaisons hydrogène sont moins fortes, δOH et γOH sont respectivement localisées à 1414 et 740 cm^{-1} . Ici où la liaison hydrogène est plus forte, δOH et γOH doivent normalement apparaître à des fréquences plus élevées.

Si δOH et γOH de $(\text{DMF})\text{H}^+$ sont facilement localisées à 1405 et 1020 cm^{-1} , on n'observe pas immédiatement dans les spectres i.r. de bande attribuable à δOH et γOH de HNO_3 .

En fait, dans le spectre i.r. de $2\text{ HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ est observée une bande à 1245 cm^{-1} d'intensité moyenne, dans le spectre du composé deutérié, cette bande a pratiquement disparu, elle pourrait être donc attribuée à la vibration γOH ; on devrait retrouver γOD vers 960 cm^{-1} ($\rho = 1,3$); malheureusement, dans la majorité des spectres aucune bande n'est relevée dans ce domaine de fréquences si ce n'est dans le spectre Raman de $2\text{ DNO}_3:\text{DMF-d}_7$ où une raie d'intensité faible apparaît à 970 cm^{-1} en épaulement à la bande $\delta_s\text{NO}_2$ de HNO_3 . L'attribution de cette raie à γOD est possible avec cependant quelques réserves.

La localisation de δOH est encore plus difficile car dans le domaine de 1400 cm^{-1} à 1500 cm^{-1} , aucune bande n'est attribuable à cette vibration.

Cependant, sur le spectre de $2\text{ DNO}_3:\text{DMF-d}_7$, on observe une bande moyennement intense à 1135 cm^{-1} , il semble difficile d'attribuer cette bande à $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$, localisée par ailleurs dans $2\text{ HNO}_3:\text{DMF-d}_7$, à 1110 cm^{-1} ; la deutériation sur HNO_3 ne peut en effet produire un glissement aussi important de $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$, on pourrait à la rigueur, y voir là, la présence de la vibration δOD de HNO_3 , couplée avec la vibration $\delta_{\text{as}}\text{CD}_3$. Si cette bande était réellement attribuable à δOD , δOH devrait alors apparaître vers 1470 cm^{-1} dans le large massif des vibrations de valence de NO_3^- et passer inaperçue.

En conséquence, les attributions de δOH et γOH de HNO_3 dans le composé 2:1 sont tout à fait incertaines.

Vibration de valence $\nu\text{N}(\text{OH})$.

La vibration de valence $\nu\text{N}(\text{OH})$ de HNO_3 apparaît dans l'ensemble des spectres i.r. et Raman à une fréquence proche de 750cm^{-1} , on la retrouve en particulier à 750cm^{-1} dans le spectre Raman de $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$ et à 746cm^{-1} dans celui de l'homologue deutérié $2\text{DNO}_3:\text{DMF}$.

Cette fréquence est supérieure à celle observée pour l'acide nitrique pur cristallisé (708cm^{-1}), ceci confirme bien l'existence dans le complexe 2:1 d'une liaison hydrogène plus forte que celle qui existe dans le cristal HNO_3 ; il y a, en fait, renforcement de la liaison $\text{N}(\text{OH})$ et rapprochement vers les fréquences de l'ion NO_3^- ou d'un groupe nitrato ONO_2 (94).

Vibration de déformation $\delta\text{ON}(\text{OH})$.

Cette vibration est aisément localisée dans les spectres Raman de $2\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ et $2\text{DNO}_3:\text{DMF-d}_7$ à 644 et 613cm^{-1} , le glissement isotopique semble important, mais il est bon de rappeler qu'il est du même ordre que celui observé pour HNO_3 pur (640 et 608cm^{-1}). Dans les spectres i.r., on observe mal cette bande en raison de l'absorption à basse température des fenêtres en silicium.

Vibrations du groupement NO_2 .

La vibration de valence antisymétrique $\nu_{\text{as}}\text{NO}_2$ est localisée sans ambiguïté à 1660cm^{-1} dans les spectres i.r. et Raman des composés $2\text{HNO}_3:\text{DMF}$ et $2\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$, dans ceux des composés deutériés, elle glisse jusqu'à 1610cm^{-1} . Ces fréquences ne sont pas tellement perturbées par rapport à celles des acides purs (1663 et 1600cm^{-1}).

La vibration de valence symétrique est retrouvée dans les spectres Raman des composés cristallisés à 1342cm^{-1} . Dans les spectres du liquide et du verre, la fréquence observée est généralement plus basse ; $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ apparaît vers 1320cm^{-1} , la bande correspondante intense possède un épaulement à 1335cm^{-1} attribuable à l'une des vibrations ν_3 de NO_3^- .

Il est curieux de constater qu'à l'état cristallisé ne subsiste qu'une seule bande intense à 1342cm^{-1} comme on peut le constater sur la figure 42 ; il est logique d'attribuer cette bande à $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ et d'admettre que NO_3^- est beaucoup plus déformé dans le cristal et que la fréquence de $\nu_3\text{NO}_3^-$ est plus élevée.

En fait, sur le spectre i.r. du solide $\nu_{\text{s}}\text{NO}_2$ apparaît généralement à une

fréquence plus basse (1300 cm^{-1} pour $2\text{ HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ et 1320 cm^{-1} pour $2\text{ DNO}_3:\text{DMF-d}_7$) ; ceci est dû à une mauvaise cristallisation de l'échantillon.

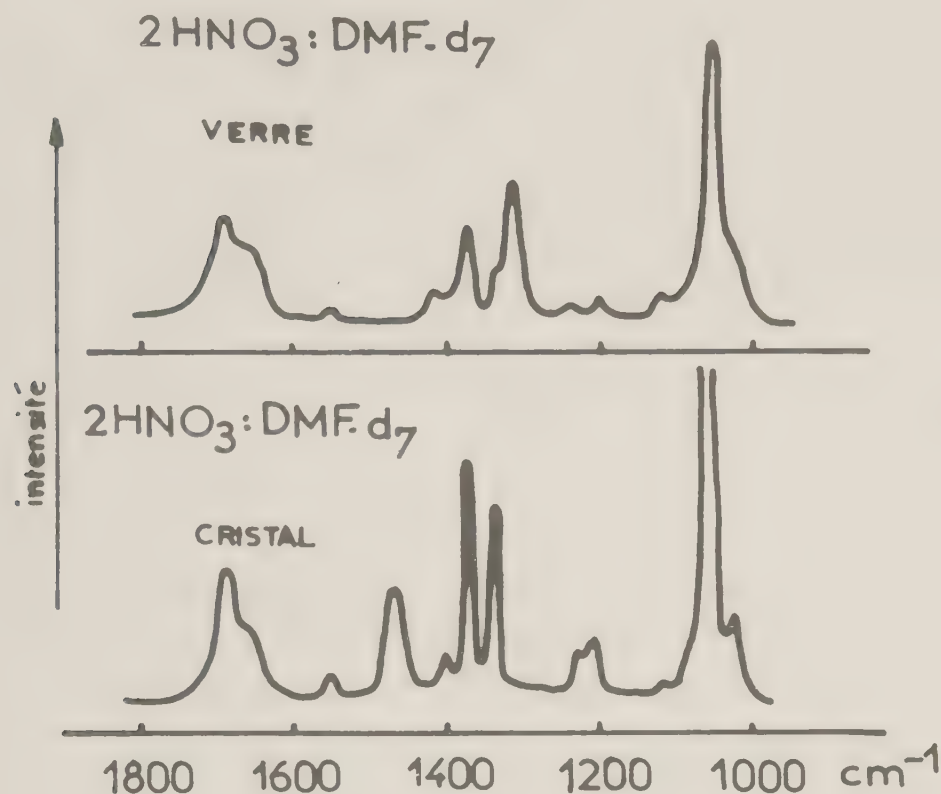


Fig.42 Spectres Raman de $2\text{HNO}_3:\text{DMF-d}_7$ cristallisés et vitrifiés

En conclusion, les fréquences de $\nu_s\text{NO}_2$ sont, elles aussi, peu perturbées par rapport à celles des acides HNO_3 et DNO_3 (1250 et 1320 cm^{-1}).

La vibration de déformation $\delta_s\text{NO}_2$ est observée pratiquement à la même fréquence que dans l'acide pur (958 cm^{-1}), elle apparaît en effet, sous forme d'une bande très intense en i.r. et Raman, respectivement à 958 et 950 cm^{-1} et n'est pas sensible à la deutériation.

La rotation du groupe NO_2 , ρNO_2 est retrouvée en i.r. sous forme d'une bande intense à 770 cm^{-1} , la raie Raman est cependant beaucoup moins intense, sa fréquence est tout à fait comparable à celle de HNO_3 pur (772 cm^{-1}).

Vibrations de NO_3^-

La symétrie de cet ion, perturbé sur deux oxygènes par deux liaisons hydrogène fortes est au mieux C_s . S'il y a activité sélective en i.r. et Raman pour l'ion libre (D_{3h}), ici toutes les vibrations doivent apparaître tant en i.r. qu'en Raman et l'on doit observer des levées de dégénérescence des vibrations ν_3 et ν_4 . Dans l'ensemble des spectres, six vibrations sont observées, les fréquences correspondantes sont données dans le tableau XXVII pour tous les composés.

La vibration de valence symétrique ν_1 est très intense en Raman, dans $2 \text{HNO}_3:\text{DMF}$, sa fréquence est de 1058 cm^{-1} , elle est de 1041 cm^{-1} pour le composé deutérié $2 \text{DNO}_3:\text{DMF}$. Ceci vérifie bien le fait que NO_3^- est considérablement perturbé par les deux liaisons hydrogène.

La vibration ν_2 est observée à 830 cm^{-1} en i.r. et à 828 cm^{-1} en Raman ; elle ne semble pas sensible à la deutérioration. ν_3 apparaît sous la forme de deux bandes à 1470 et 1500 cm^{-1} et ν_4 à 690 et 720 cm^{-1} .

L'ion nitrate est sans aucun doute plus perturbé dans le composé $2 \text{HNO}_3:\text{DMF}$ que dans $\text{HNO}_3:\text{DMF}$, comme on peut le constater dans le tableau XXVIII où nous avons comparé les fréquences Raman de NO_3^- dans ces deux composés et dans le nitrate de rubidium dont nous avons également enregistré le spectre.

Tableau XXVIII

Fréquences Raman de NO_3^- dans les composés
 $\text{HNO}_3 : \text{DMF}$, $2\text{HNO}_3 : \text{DMF}$ et RbNO_3

Modes	$\text{HNO}_3 : \text{DMF}$	$2\text{HNO}_3 : \text{DMF}$	RbNO_3
ν_1	1040	1058	1060
ν_2	840	830	-
ν_3	1470 1345	1500 1470	1397 1351
ν_4	705 680	720 690	725 708

CONCLUSION

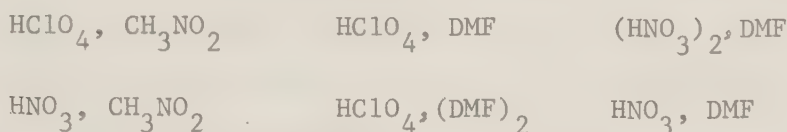
Cette étude met clairement en évidence le mode de formation du composé $2 \text{HNO}_3 : \text{DMF}$ à partir du composé $\text{HNO}_3 : \text{DMF}$. Il y a en fait, addition par liaison hydrogène forte, de HNO_3 sur l'ion nitrate du composé 1:1, avec affaiblissement simultané de la liaison hydrogène entre NO_3^- et $(\text{DMF})\text{H}^+$.

Toutefois, des deux liaisons hydrogène, la plus forte demeure celle qui relie $(\text{DMF})\text{H}^+$ à NO_3^- ; on pourrait en déduire que $(\text{DMF})\text{H}^+$ est, vis-à-vis de la base NO_3^- , un acide plus fort que l'acide nitrique.

CONCLUSION GENERALE

RESUME DES FAITS EXPERIMENTAUX

Dans l'ensemble de ce travail, six composés acide-base ont été mis en évidence par différentes méthodes.



Les deux premiers composés sont formés par liaison hydrogène et les quatre autres par protonation de la base par l'acide. Dans ces derniers cas, les protonations ne sont pas totales puisque des liaisons hydrogène plus ou moins fortes subsistent encore entre les ions formés.

Si dans ces derniers cas, on peut comparer la force des interactions en analysant les vibrations de l'ion N,N-diméthylformamidium, $(\text{DMF})\text{H}^+$, commun aux quatre composés, il n'en est pas de même pour les interactions entre les deux acides et le nitrométhane. En effet, un critère de comparaison pourrait être l'analyse des vibrations de CH_3NO_2 ; malheureusement, on a montré dans ce travail que les perturbations des vibrations de la base, même celles du groupement NO_2 , étaient très faibles.

Seule la comparaison des vibrations du groupe hydroxyle de l'acide peut permettre d'évaluer la force des interactions ; toutefois, il est plus logique de ne comparer que les vibrations de valence νOH puisque déjà dans les états libres gazeux, les vibrations de déformations ont des fréquences fort différentes (δOH apparaît à 1190 cm^{-1} pour HClO_4 et à 1330 cm^{-1} pour HNO_3).

La seule comparaison possible est donc celle des fréquences des vibrations de valence νOH de HClO_4 et HNO_3 dans les complexes correspondants cristallisés. La comparaison peut porter aussi soit sur $\Delta\nu = \nu_{\text{gaz}} - \nu$, soit sur $\Delta\nu / \nu_{\text{gaz}}$.

Pour $\text{HClO}_4 : \text{CH}_3\text{NO}_2$, νOH de HClO_4 apparaît à 2750 cm^{-1} alors que νOH de HNO_3 est localisé à 3000 cm^{-1} dans $\text{HNO}_3 : \text{CH}_3\text{NO}_2$. L'interaction est la plus forte dans le premier cas; ceci est en effet confirmé par une étude dans l'état liquide ($\Delta H_{\text{HClO}_4} = -6,6\text{ kcal/mole}$ et $\Delta H_{\text{HNO}_3} = -3,5\text{ kcal/mole}$). On peut en déduire que la liaison hydrogène, entre HClO_4 et CH_3NO_2 , est la plus courte.

Dans le cas des interactions de ces acides avec la base N,N-diméthylformamide, trois sortes de composés ont été mis en évidence, les composés 1:1 où l'acide protone la base, mais où intervient une liaison hydrogène entre l'anion et le cation, le composé 1:2 (HClO_4 : 2 DMF) où l'acide a protoné la base mais où la liaison hydrogène intervient non plus entre le cation et l'anion, mais entre le cation et la molécule neutre de base et où l'anion est libéré. Le troisième composé 2:1 (2HNO_3 : DMF) est caractérisé par la protonation de la molécule de base par une molécule d'acide, le cation et l'anion demeurent liés par liaison hydrogène ; il intervient, en outre, une autre liaison hydrogène entre l'anion et la deuxième molécule neutre d'acide.

Dans ces quatre derniers composés, on retrouve donc l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$ plus ou moins perturbé par liaison hydrogène.

Dans le tableau XXIX sont comparées les fréquences des vibrations les plus caractéristiques de cet ion, νOH , δOH , γOH , νCN^+ et $\nu\text{C}(\text{OH})$.

Tableau XXIX

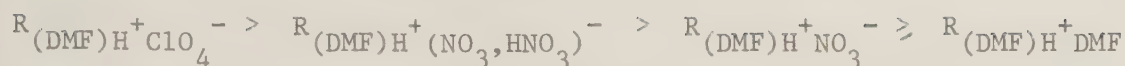
Fréquences caractéristiques de l'ion $(\text{DMF})\text{H}^+$ dans différents sels

Modes	$(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$	$(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$	$(\text{DMF})_2\text{H}^+\text{ClO}_4^-$	$(\text{DMF})\text{H}^+(\text{NO}_3, \text{HNO}_3^-)$
νOH	2750	950 (260)	1100 (250)	1450
δOH	1345	1440	1520	1405
γOH	790	1180	1250	1020
νCN^+	1725	1700	1660 1690	1715
$\nu\text{C}(\text{OH})$	1380	1395	1400 1420	1370

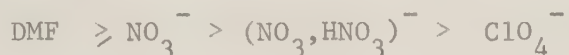
Les perturbations des fréquences de ces vibrations sont donc fonctions de la longueur de la liaison hydrogène, les plus grandes perturbations étant relatives aux liaisons les plus courtes. En effet, dans le composé $(\text{DMF})\text{H}^+\text{ClO}_4^-$ où la liaison hydrogène entre l'anion et le cation est la plus longue, les vibrations de $(\text{DMF})\text{H}^+$ sont les moins perturbées.

Dans ces quatre composés, on peut classer les longueurs R de la liaison

hydrogène, de la façon suivante :



Il s'ensuit le classement des bases conjuguées suivant :



Ce classement permet de comprendre un peu mieux les différentes réactivités rencontrées dans cette étude ; en particulier, on a montré que le composé $(DMF)_2H^+NO_3^-$ n'existait pas dans l'état solide, ceci est dû au fait que DMF est une base de force égale ou très légèrement supérieure à celle de NO_3^- et il est impossible de faire réagir le composé 1:1 $((DMF)H^+NO_3^-)$ avec un excès de DMF. Ceci n'est pas le cas pour le composé $(DMF)H^+ClO_4^-$ qui réagit fort bien avec DMF pour former $(DMF)_2H^+ClO_4^-$, ceci étant dû bien sûr, au fait que DMF est beaucoup plus forte que ClO_4^- .

ECHELLE "liaison hydrogène" *DES INTERACTIONS ACIDE - BASE*

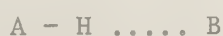
Règles générales de la protonation.

Il est évident que la protonation d'une base par un acide de Brönsted se fait par l'intermédiaire réactionnel de la formation d'une liaison hydrogène. Suivant les forces relatives des acides AH et des bases B, on peut supposer plusieurs cas :

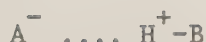
- ils ne réagissent pas, $AH + B$
- il y a transfert de proton, $A^- + BH^+$

Le premier cas est observé si l'acide et la base sont trop faibles l'un vis-à-vis de l'autre, le second, s'ils sont suffisamment forts pour que la protonation soit suivie d'une séparation des particules formées. On est en droit de penser que tous les systèmes intermédiaires peuvent exister, les trois plus importants sont les suivants :

- formation d'une liaison hydrogène sans transfert de proton



- formation d'une liaison hydrogène avec transfert de proton



- Et tout naturellement un cas limite où H^+ doit se trouver à mi-distance entre A et B.



Tout ceci dépend naturellement du milieu (gaz, liquide ou solide) où se produit le contact réactionnel. Dans le gaz et le liquide, deux formes peuvent coexister; dans le solide, ce ne peut qu'être exceptionnel.

En fait, ce transfert plus ou moins grand du proton doit être, dans l'état solide, une mesure de l'acidité et de la basicité relatives d'un acide vis-à-vis d'une base.

La formation de ces divers types de complexes est simultanément un phénomène géométrique et énergétique. Il faut évidemment que AH se rapproche suffisamment de B pour que ce dernier capture le proton.

Il est clair, d'autre part, que la longueur de la liaison AH (r_{OH}) doit augmenter lorsque la force de la base B s'accroît et, expérimentalement, on observe que plus la liaison hydrogène est forte, plus la distance r_{OH} est grande et plus la distance entre A et B (R_{O-O}) est courte.

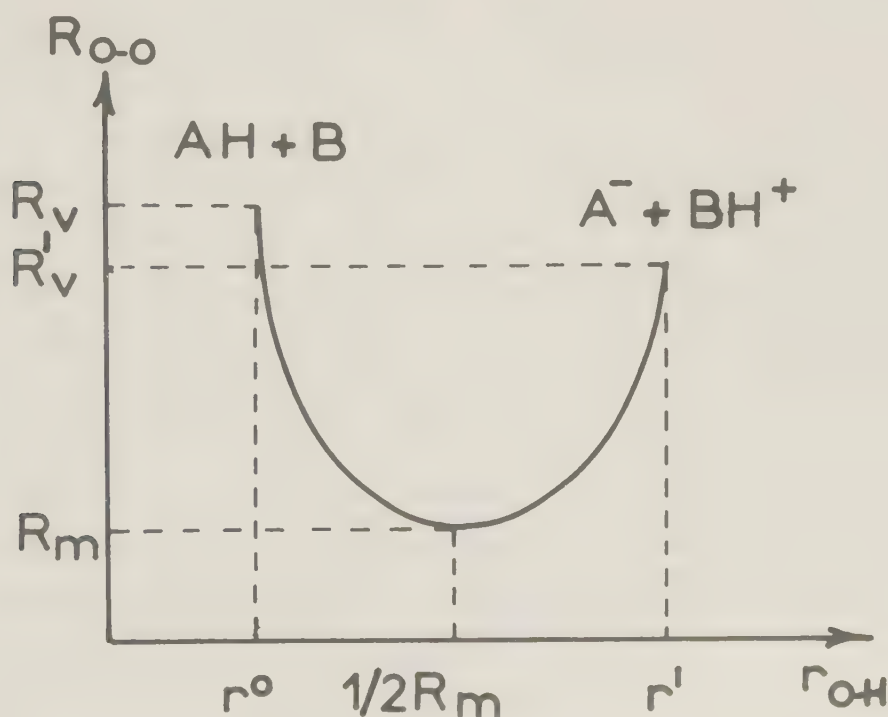


Fig. 43 Relation entre R_{O-O} et r_{OH} en fonction de la force de l'acide et de la base.

- R_m : distance R_{O-O} minimum (liaison hydrogène centrée)
 r^o : liaison OH dans AH encore non lié par liaison hydrogène (interactions de Van der Waals)
 r' : distance limite entre l'oxygène de l'acide et l'hydrogène de la base protonée
 R_v : rayon de Van der Waals
 R'_v : distance théoriquement égale à R_v , mais pratiquement inférieure du fait d'une interaction électrostatique entre les ions.

L'interaction est donc la plus grande lorsque la liaison hydrogène est très forte et pratiquement centrée, ce qui se traduit par la distance R_{O-O} la plus courte.

La figure 44 (a et b) est une application de la règle formulée précédemment et schématisée dans la figure 43, à un couple de référence AH et B.

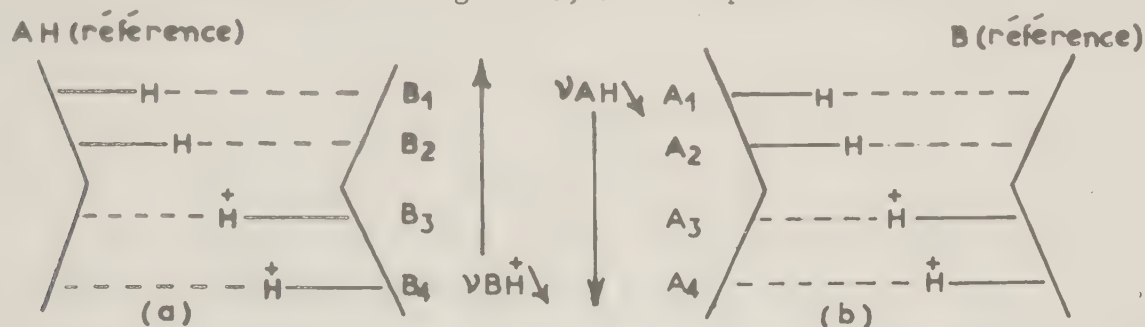


Fig. 44 a) Interactions de diverses bases avec un acide de référence

$$(B_1 < B_2 < B_3 < B_4)$$

b) Interactions de divers acides avec une base de référence

$$(A_1H < A_2H < A_3H < A_4H)$$

Pour la distance R_{O-O} minimale et pour l'hydrogène pratiquement centré entre A et B, on peut parler d'équivalence pratique de la base B et de la base conjuguée A^- de l'acide AH. On trouve en particulier des distances minimales pour les ponts hydrogène de $H_5O_2^+$, FHF^- , du maléate acide, etc...

De tels faits doivent être traduits, au moins de façon semi-quantitative en spectroscopie de vibrations ; on sait, en particulier, que ν_{OH} (si le pont n'est pas symétrique) ou ν_{as}^{OH} (si le pont est symétrique) décroissent avec la distance O-O, comme on peut en juger sur la figure 44 (a et b).

Application

Cas simples :

On doit rendre compte de cette façon des fréquences ν_{OH} observées pour

les composés 1:1 étudiés dans ce travail. (Figure 45).

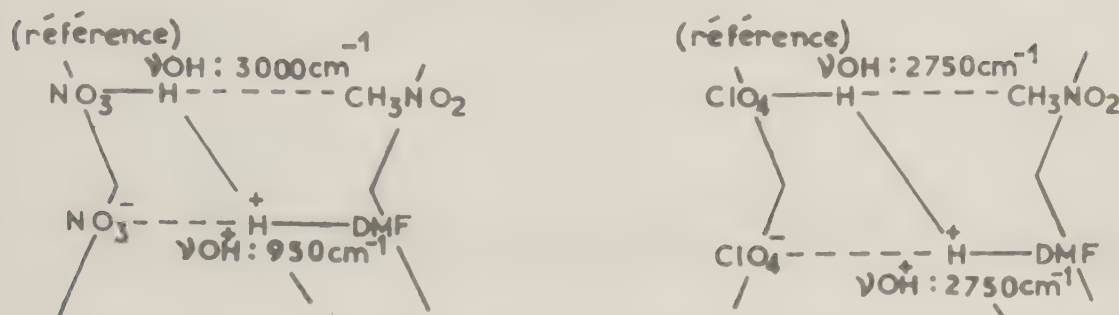


Fig. 45 Application des règles précédentes aux cas des composés 1:1 entre les acides (HNO_3 , HClO_4) et les bases (MeNO_2 , DMF)

On retrouve en fait, dans la littérature de nombreux exemples, de ce genre; citons, en particulier, un exemple parmi les résultats de COOK (78). La base 2,6 diméthyl - 4 - pyrone est protonée par les acides suivants, de forces croissantes :

	HCl	HBr	HI	HSbCl_6
ν_{OH} :	2086	2364	2695	3310 cm^{-1}

Il faut citer également à ce sujet les travaux de ROZIERE (72) sur différents sels des hydrates du proton.

Cas plus complexes :

On peut également essayer de rendre compte, de cette façon des résultats relatifs aux complexes 1:2 et 2:1 mis en évidence dans ce travail, ces résultats sont résumés dans la figure 46, y figurent aussi les résultats relatifs aux composés 1:1.

On note que la force basique de NO_3^- est au moins égale à celle de DMF puisque la liaison $(\text{DMF})\text{H}(\text{NO}_3)$ est très courte ; on remarque également que le caractère basique de NO_3^- est affaibli par son association avec HNO_3 (cas du composé $(\text{DMF})\text{H}^+(\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$).

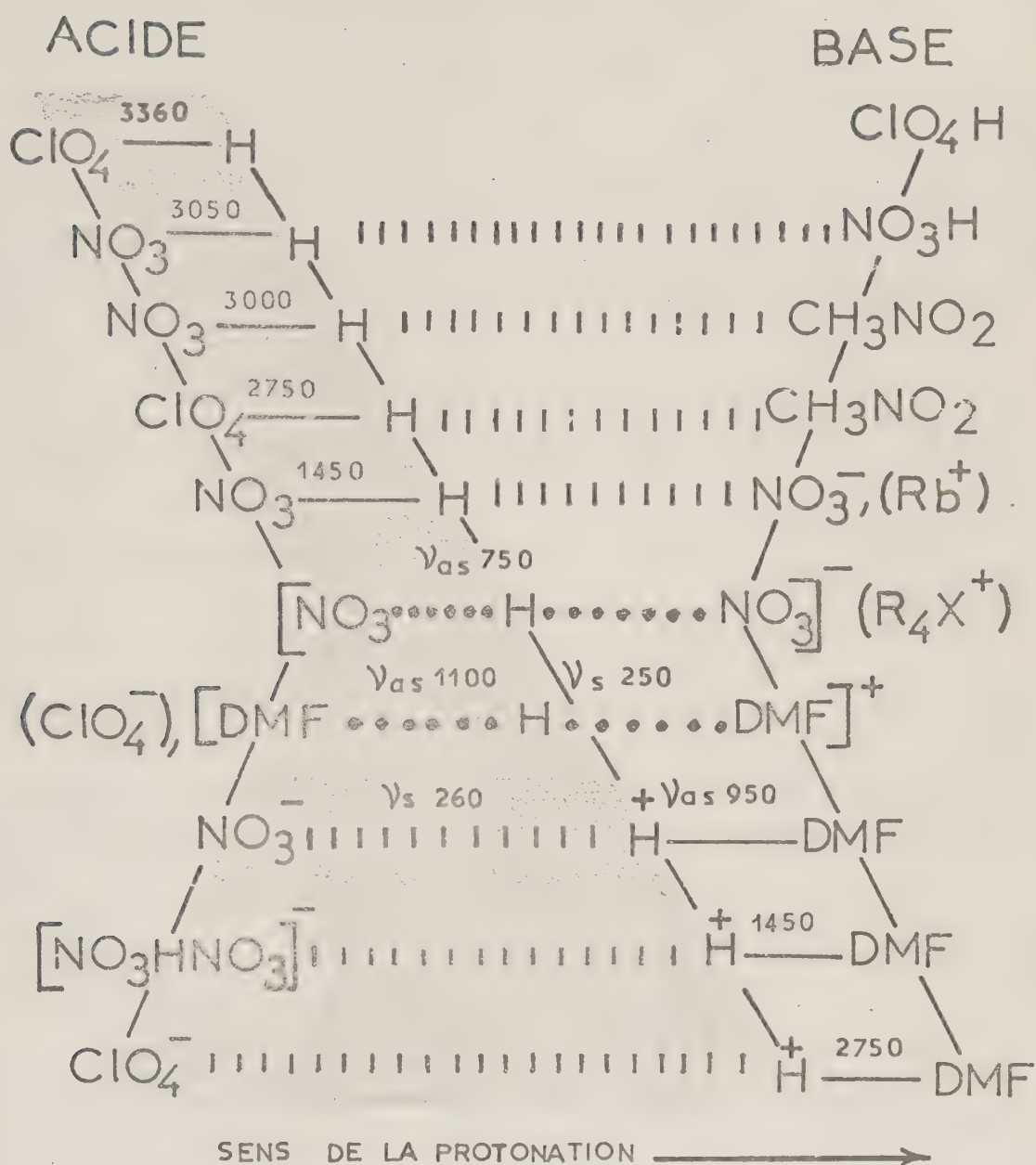


Fig. 46 Application des règles précédentes aux divers couples acide-base étudiés dans ce travail (composés 1:1, 1:2 et 2:1)

LA PROTONATION DANS LES MILIEUX

(gaz, liquide, solide).

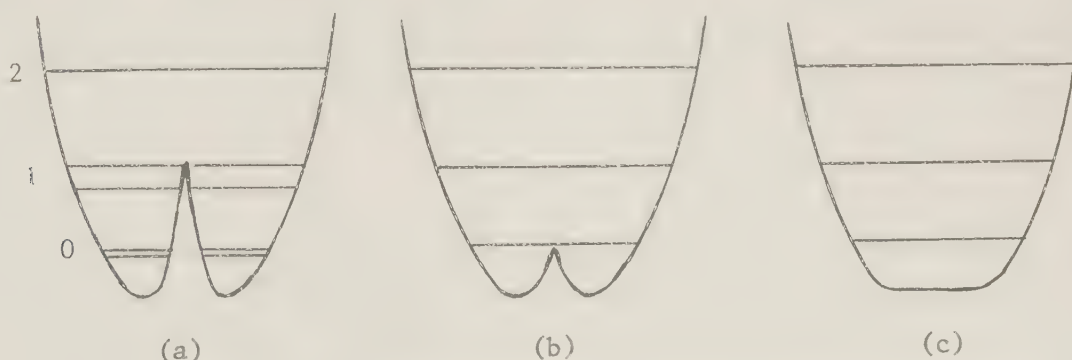
Les échelles constituées précédemment, ne sont que semi-quantitatives. En-dehors de la liaison hydrogène en phase gazeuse (103), ces phénomènes sont considérablement perturbés par l'environnement et tous les couples acide-base conjuguée, ne donnent pas des liaisons hydrogène très courtes pour diverses raisons.

Acides et bases conjuguées (problème absolu) :

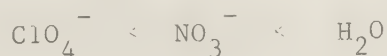
Citons trois exemples bien caractéristiques

	AH	B	
- Interaction très faible	HClO_4	ClO_4^-	(a)
- Interaction importante	HNO_3	$\text{NO}_3^- (\text{Rb}^+)$	(b)
- Interaction très forte	$(\text{DMF})\text{H}^+$ H_3O^+	DMF H_2O	(c)

Dans tous les cas, l'échange de proton peut se produire et l'on doit admettre que le diagramme des énergies potentielles est dans tous les cas symétrique:



Dans le premier cas, la barrière est trop élevée et le proton est situé d'un côté (a) alors que dans le troisième cas (c), il est situé pratiquement au milieu ; en fait, les bases sont classées par ordre de basicité croissante :



Acides et bases conjuguées en milieu "diélectrique" varié (solutions).

Un même couple acide-base conjuguée peut se comporter différemment suivant le solvant.

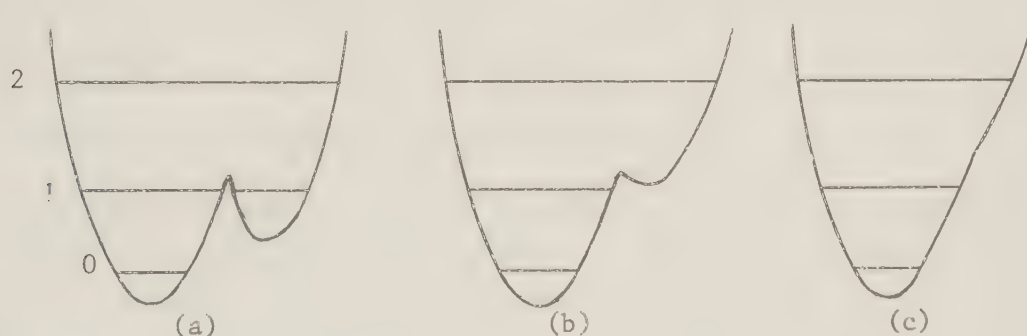
Acides et bases conjuguées en phase cristallisée:

Le cas du couple $\text{HNO}_3\text{-NO}_3^-$ est un très bon exemple.
 pour $\text{Rb}^+ (\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$ $\nu_{\text{OH}} = 1450 \text{ cm}^{-1}$
 pour $(\text{R}_4\text{X})^+ (\text{NO}_3, \text{HNO}_3)^-$ $\nu_{\text{OH}} = 750 \text{ cm}^{-1}$ (104)

Cette différence de fréquence est expliquée par le fait que NO_3^- est très polarisable et que le champ de Rb^+ est considérablement plus polarisant que celui de $(\text{R}_4\text{X})^+$ ($\text{R} = \text{phényl}$, $\text{X} = \text{P}$ ou As) gros cation monovalent.

Acides et bases en général :

Dans ce cas, il n'y a plus aucune raison pour que les courbes d'énergie potentielle soient symétriques comme on l'a représenté ci-dessous :



La courbe d'énergie potentielle du proton dans $(\text{DMF})\text{H}^+\text{NO}_3^-$ est certainement du type (a), mais malgré tout, les effets de solvant ou d'environnement jouent encore.

En conclusion, la spectroscopie de vibration est une méthode qui permet de classer les acides et les bases, en particulier lorsqu'ils sont relativement faibles. Il est nécessaire d'étudier leurs interactions dans l'état cristallisé qui est une bonne référence puisqu'on peut y définir l'environnement du couple acide-base.

ANNEXE TECHNIQUE

METHODES PREPARATIVES

PREPARATION DES CONSTITUANTS

Acide perchlorique et deutéroperchlorique anhydres.

L'acide perchlorique anhydre est préparé suivant la méthode de MASCHERPA (95), l'acide deutéroperchlorique est obtenu par réhydratation avec de l'eau lourde (D_2O) de l'anhydride perchlorique (Cl_2O_7) dont la préparation est décrite par PAVIA (96).

Acides nitrique et deutéronitrique anhydres.

L'acide nitrique est préparé d'après la méthode mise au point par A. POTIER (97). L'acide deutéronitrique est obtenu par hydratation avec de l'eau lourde de l'anhydride nitrique (N_2O_5) dont la préparation mise au point au laboratoire par ROUSSELET (98) est une adaptation de celle de HACKSPILL et BESSON (99).

Nitrométhane et trideutéronitrométhane.

Le nitrométhane utilisé est un produit Fluka de pureté supérieure à 99,5 %, séché sur sulfate de calcium ; le trideutéronitrométhane est un produit Merck Uvasol pour spectroscopie titrant au moins 99 % de dérivé deutérié.

N,N-diméthylformamide et heptadeutériodiméthylformamide.

Le diméthylformamide utilisé est un produit Merck Uvasol pour spectroscopie ; il est cependant desséché sur tamis moléculaire de 4 Å. L'heptadeutériodiméthylformamide est également un produit Merck Uvasol titrant au minimum 99 % en dérivé deutérié.

Tétrachlorure de carbone.

C'est un produit Uvasol Merck pour spectroscopie, desséché sur tamis moléculaire de 4 Å.

PREPARATION DES MELANGES ET DES COMPOSES

La préparation des mélanges acide-base et des divers composés en vue des analyses thermique, cryoscopique ou spectroscopique se fait en boîte à gants, afin d'éviter toute hydratation. Les constituants sont mélangés à -40°C , les concentrations des mélanges obtenus sont déterminées par pesées.

La préparation des mélanges N,N-diméthylformamide-acide perchlorique est un cas particulier, elle nécessite tout d'abord la synthèse du perchlorate de N,N-diméthylformamidium.

Préparation du perchlorate de N,N-diméthylformamidium.

La préparation directe de ce composé par réaction de l'acide et de la base à l'état pur est impossible. En effet, même à la température de l'air liquide, il y a explosion dès l'addition des premières gouttes d'acide. Ce composé est donc obtenu par réaction, à froid, des constituants en solutions relativement diluées dans du tétrachlorure de carbone.

Deux solutions 0,6 M d'acide et de base, préparées indépendamment, sont mélangées progressivement à -20°C . Le sel, insoluble, précipite, mais la solution contient encore un excès de base et d'acide non consommés ; on l'évapore lentement sous vide partiel.

Des dosages par acidimétrie du sel hydrolysé ont montré que sa composition oscillait, pour différentes préparations, autour de la stoechiométrie 1:1 (entre 49,2 et 51,3 % en mole de HClO_4).

METHODES D'ANALYSES

METHODES NON SPECTROSCOPIQUES

Analyse thermique différentielle mixte à l'échauffement.

Il s'agit d'une méthode largement utilisée au laboratoire, la description en est donnée par MASCHERPA (95) et ROLLET(100). Elle présente sur l'analyse au refroidissement l'avantage d'éliminer les retards à la cristallisation. L'échantillon est analysé en tube scellé muni d'un doigt de gant dans lequel pénètre le thermocouple en "pallaplat". La référence utilisée est le bichromate de potassium.

Cryoscopie.

Les abaissments cryoscopiques ont été déterminés :

- par analyse thermique différentielle à l'échauffement selon la méthode déjà citée, les températures sont connues à $\pm 0,05^{\circ}\text{C}$.
- par cryométrie de précision à l'échauffement avec agitation rotative.

C'est la température de fusion finissante qui est ici mesurée. Cette méthode a été utilisée par MULLER (101) pour la cryométrie en solution eutectique. L'appareillage est décrit dans la thèse de Mme MASCHERPA-CORRAL (102).

Les températures sont données à $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$. Il y a, dans l'étude de l'auto-association de HNO_3 , très bon accord entre les mesures faites par la cryométrie de précision et l'analyse thermique à l'échauffement, ce qui permet de penser que cette dernière est une méthode correcte pour la détermination des abaissments cryoscopiques, lorsque l'on ne désire pas une très grande précision. Elle présente l'avantage d'être facile à mettre en oeuvre et rapide.

METHODES SPECTROSCOPIQUES

Spectroscopie infrarouge.

Les spectres i.r. ont été enregistrés sur les spectromètres i.r. Perkin-Elmer 337 entre 4000 et 400 cm^{-1} et 180 entre 4000 et 200 cm^{-1} .

Le cryostat utilisé est une cellule basse température VLT-2 de RIIC avec des fenêtres extérieures soit en KBr (cas du P.E. 337) soit en CsI (cas du P.E. 180).

Les cellules proprement dites, sont, soit une cellule commerciale FHO₁ équipée de fenêtres en AgCl, soit une cellule en acier inoxydable réalisée au laboratoire et équipée de fenêtres en silicium, avec compensation dans ce dernier cas, en raison de l'absorption du silicium dans le domaine de 600 cm^{-1} .

Spectroscopie Raman.

Les spectres Raman des produits à l'état liquide ont été enregistrés sur spectromètre Coderg pH1 équipé d'un laser Hélium-Néon (70 mW sur la raie 6328 Å) dans des cuves rectangulaires conventionnelles hermétiquement bouchées.

Les spectres Raman des composés dans l'état solide ont été enregistrés sur spectromètre Coderg pH0 équipé d'un laser à argon ionisé de C.R.L. (1 W sur la raie 4880 Å de A^+), dans des tubes cylindriques en pyrex ($\varnothing$ intérieur = 2,5 ou 1 mm).

Les basses températures sont obtenues dans le cryostat Coderg type RC N2 et régulées grâce au contrôleur Coderg RC 100.

Spectroscopie quantitative dans le proche u.v. et le proche infrarouge.

L'appareil utilisé est un Beckman DK 2A non linéaire en fréquence, équipé d'une lampe à hydrogène pour le proche u.v. et d'une lampe de tungstène pour le proche infrarouge. La régulation de température se fait grâce au porte-cellule Beckman n° 92527 ; les basses températures sont obtenues par passage d'un courant d'air froid dans le bloc thermique et la température ambiante par le passage d'eau préchauffée. La régulation est contrôlée et commandée par un thermocouple relié à un galvanomètre muni de cellules photoélectriques ; les températures sont régulées à $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

Pour le proche infrarouge ont été utilisées des cuves de remplissage en quartz Infrasil de parcours optique respectifs de 0,2 ; 0,5 ; 1 ; 2 et 10 mm.

Pour le proche u.v., les cuves utilisées sont en quartz Suprasil.

Echantillonnage et remplissage des cellules.

En raison de l'hygroscopicité très forte des produits, il est nécessaire de travailler constamment en boîte à gants bien sèche. Les solutions des composés dans le tétrachlorure de carbone, sont préparées dans les mêmes conditions, leurs concentrations sont déterminées par pesées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C. PIMENTEL et A.L. Mc CLELLAN "The Hydrogen bond" W.H. FREEMAN and Company, San Francisco, 1960
- (2) R.M. BADGER et S.H. BAUER, J.chem.Phys.1937, 5, 839
- (3) N.D. COGGESHALL et E.L. SAIER, J. Am. Chem. Soc ; 1951, 73, 5414
- (4) J.N. FINCH et E.R. LIPPINCOTT, J. Chem. Phys. 1956, 24, 908
- (5) J. DOS SANTOS, P. PINEAU et M.L. JOSIEN, J. Chim. Phys, 1965, 62, 628
- (6) G.M. BARROW et E.A. YERGER, J. Am. Chem. Soc, 1954, 76, 5248
- (7) S. BRATOZ, D. HADZI et N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta, 1956, 8, 249
- (8) D.F. SMITH, J. Chem. Phys., 1968, 48, 1429
- (9) M. COUZI, Thèse BORDEAUX 1970
- (10) W. GORDY, J. Chem. Phys. 1941, 9, 215, 440
- (11) E.A. YERGER et G.M. BARROW, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 6206
- (12) D. HADZI, Pure Appl. Chem. 1965, 11, 435
- (13) R. BLINC et D. HADZI, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 852
- (14) A. NOVAK, J. Chim. Phys. 1972, 12, 1615
- (15) J. ROZIERE et J. POTIER, J. Mol. Struct., 1972, 73, 91
- (16) P.A. GIGUERE et SAVOIE, Canad. J. Chem., 1962, 40, 495
- (17) A.C. PAVIA, Rev. Chim. Min. 1970, 7, 471
- (18) G.E. Mc GRAW, D.L. BERNITT et I.C. HISATSUNE, J. Chem. Phys., 1965, 42, 237
- (19) E. KOZLOWSKA, J. Chim. Phys., 1966, 63, 308
- (20) D.C. SMITH, C.Y. PAN, J.R. NIELSEN, J. Chem. Phys., 1950, 18, 706
- (21) F.D. VERDERAME , J.A. LANNON, L.E. HARRIS, W.G. THOMAS et E.A. LUCIA
J.Chem.Phys. 1972, 56 (6), 2638
- (22) P.A.D. DE MAINE, M.M. DE MAINE, A.A. BRIGGS et G.E. Mc ALONIE., J.Mol. Spec.
1960, 4, 407
- (23) G. DURGAPRASAD, D.N. SATHYANARAYANA et C.C. PATEL, Bull. Chem. Soc. Jap.,
1971, 44, 316
- (24) G. KAUFMANN, J. F. LEROY, Bull. Soc. Chim ; 1967, 2, 402
- (25) J.C. MAUPETIT., Thèse MONTPELLIER. 1970
- (26) B. BEAGLEY, A.H. CLARK, D.W. J. CRUIKSHANK et T.G. HEWITT,, J. Chem. Soc
(A), 1970, 1613

- (27) J.D. WITT et R.M. HAMMAKER., J.Chem.phys, 1973, 58, 303
- (28) H.COHN, C.K. INGOLD et M.G. POOLE, J.Chem.Soc., 1952, 4272
- (29) J. CHEDIN, J. Chim. Phys. 1952, 49, 109
- (30) L.R. MAXWELL et V.M. MOSLEY, J. Chem. Phys. 1940, 8, 738
- (31) D.J. MILLEN et J.R. MORTON, J. Chem. Soc. 1960, 1523
- (32) V. LUZZATI, Acta Cryst. 1951, 4, 120
- (33) R.J. GILLESPIE, E.D. HUGUES et C.K. INGOLD., J.Chem.Soc 1950, 2552
- (34) M. HAURIE et A. NOVAK., Spectrochim. Acta, 1965, 21, 1217
- (35) G. HERZBERG "Molecular spectra and Molecular Structure I, Spectra of diatomic molecules" Section III, 2, VAN NOSTRAND, PRINCETON, NEW JERSEY, 1950
- (36) J. DOS SANTOS, F. CRUEGE et P.PINEAU., J. Chim. Phys. 1970, 67, 826
- (37) J. DOS SANTOS, J. BIAIS et P. PINEAU., J. Chim. Phys , 1970, 67, 814
- (38) S.N. VINOGRADOV., J. Chim. Phys., 1966, 63, 339
- (39) E. GOURSAT., Cours d'analyse Mathématiques (GAUTHIER-VILLARS), 1933, 1, 471
- (40) H. BUCHOWSKI et R. LEWANDOWSKI., J. Chim. Phys. 1967, 64, 1345
- (41) J. OLIVER., Thèse BORDEAUX, 1965
- (42) A.J. WELLS et E.B. WILSON., J.Chem. Phys. 1941, 9, 314
- (43) T.P. WILSON., J.Chem. Phys., 1943, 11, 361
- (44) J. SOUSSEN-JACOB, J. VINCENT-GEISSE, D. BEAULIEU et J. TSAKIRIS ., J. Chim. Phys ; 1970, 67, 6, 1118
- (45) P.A.D. DE MAINE, M.M. DE MAINE, A.A. BRIGGS et G.E. Mc ALONIE. , J.Mol. Spec; 1960, 4, 398
- (46) G.FARMER et H. KIM ; J. Phys. Chem, 1971, 75 (25), 3892
- (47) W.J. JONES et N. SHEPPARD ; Proc. Roy. Soc. A, 1968, 304, 135
- (48) H.C. LONGUET-HIGGINS., Molec. Phys. 1963, 6, 445
- (49) J.L. BRIBES ., Thèse, MONTPELLIER 1971
- (50) G. CHARLOT et B. TREMILLON "Les réactions chimiques dans les solvants et les sels fondus". GAUTHIER-VILLARS? PARIS 1963
- (51) V. VENKATA CHALAPATHI, K. VENKATA RALMIAH, Curr. Papers, 1965, 1, 12
- (52) L. JONES, J.mol. Spec., 1963, 11, 411
- (53) P.G. PURANIK et K. VENKATA RALMIAH., Proc. Ind. Acad. Sci. , 1961, 54, 69
- (54) H.G. WHITTAKER et S. SIEGEL, J. Chem. Phys. 1965, 42, 3320
- (55) R.C. NEUMAN, A. JUN et L.B. YOUNG ., J. Phys. Chem. 1965, 69, 2570
- (56) M. RABINOVITZ, A. PINES, J. Chem. Soc. B 1968, 10 , 1110
- (57) M. BLACHERE ; résultats non publiés
- (58) M.F. CLAYDON et N. SHEPPARD., Chem. Comm. 1969, 1431
- (59) N. FUSON, P. PINEAU et M.L. JOSIEN ., J. Chim. Phys, 1958, 55, 454

- (60) J. S. COLEMAN, L.P. VARGA, S.H. MASTIN, J. Inorg. Chem., 1970, 9, 1015
- (61) R.M. WALLACE, J. Phys. Chem. 1960, 64, 899
- (62) S. AINSWORTH, J. Phys. Chem. 1961, 65, 1968
- (63) R.M. WALLACE, S.M. KATZ, J. Phys. Chem. 1964, 68, 3890
- (64) D. HADZI, J. Chem. Soc. 1962, 5128
- (65) P. COMBELAS, Thèse de 3ème cycle, BORDEAUX 1966
- (66) L.W. REEVES, Canad. J. Chem. 1961, 39, 1711
- (67) P. COMBELAS, F. CRUEGE, J. LASCOMBE, C. QUIVORON et M. REY-LAFON, J. Chim. Phys ; 1969, 66, 668
- (68) A.R. KATRIZKY et R.A.Y. JONES, Chem. and ind. 1961, 722
- (69) R.J. GILLESPIE et T. BIRCHALL, Canad. J. Chem. 1963, 41, 148
- (70) M. COUZI et P.V. HUONG, J. Chim. Phys. 1970, 67, 2001
- (71) S. IKEDA, K. KISHI et M. KINUGASA, US JAPAN cooperative science Seminar TOKYO, 19-23 MARS 1973
- (72) J. ROZIERE, Thèse 3° Cycle MONTPELLIER 1970
- (73) J.L. PASCAL, Thèse 3° Cycle MONTPELLIER 1971
- (74) D. COOK, Canad. J. Chem ; 1964, 42, 2721
- (75) R. STEWARD et L.S. MUENSTER, Chem. and Ind, 1961, 1906
- (76) A. NOVAK, P. SAUMAGNE, et L.D.C. BOK, J. Chim. phys 1963, 60, 1385
- (77) J.C. SPEAKMAN, Structure and Bonding, 1972, 12, 142
- (78) D. COOK, Canad, J. Chem. 1963, 41, 505
- (79) N. ALBERT et R.M. BADGER., J. Chem. Phys ; 1958, 29, 1193
- (80) J.C. SPEAKMAN et H.H. MILLS, J. Chem. Soc. 1961, 1164
- (81) D. COOK, Canad, J. Chem. 1963, 41, 2794
- (82) T.R. SINGH et J.L. WOOD, J. Chem. Phys. 1969, 50, 3572
- (83) V.A. SAVELEV et N.D. SOKOLOV, Teoret. eksp. Khim. 1970, 6, 174
- (84) K. NAKAMOTO, M. MARGOSHES, et R.E. RUNDLE, J. Am. Chem. Soc. 1955, 77, 6480
- (85) E.R. LIPPINCOTT et R. SCHROEDER, J. Chem. Phys. 1955, 23, 1099
- (86) R. BLINC, D. HADZI et A. NOVAK, Z. Electrochem. 1960, 64, 566
- (87) J.C. EVANS, Spectrochim. Acta, 1962, 18, 507
- (88) I. OLOVSSON, J. Chem. phys. 1968, 49, 1063
- (89) C.E. NORDMAN, Acta cryst. 1962, 15, 18
- (90) K. NAKAMOTO, "Infrared Spectra of inorganic and coordination compounds 2° édition", 1970, 96
- (91) P. GIGUERE, Rev. Chim. Min. 1966, 3, 627
- (92) B.L. Mc GAW et J.A. IBERS, J. Chem. Phys. 1963, 39, 2677
- (93) J.O. LUNGREN et I. OLOVSSON, Acta Cryst. 1967, 23, 966

- (94) B.M. GATEHOUSE, S.E. LIVINGSTON et R.S. NYHOLM, J. Inorg. Nucl. Chem. 1958
8 , 75
- (95) G. MASCHERPA ; Thèse MONTPELLIER 1965
- (96) A.C. PAVIA ; C.R. Acad. Sci. Paris. 1965, 261, 5118
- (97) A. POTIER., Thèse TOULOUSE 1954
- (98) D. ROUSSELET - Thèse MONTPELLIER 1968
- (99) L. HACKSPILL et J. BESSON, Bull. Soc. Chim., 1949, 16, 479
- (100) A.P. ROLLET. C.R. Acad Sci., 1955, 250, 2417
- (101) M.MULLER ., Ann. Chim. 1937, 8, 143
- (102) D. MASCHERPA - CORRAL ., Thèse de spécialité MONTPELLIER 1968
- (103) J.E. BERTIE et D.J. MILLEN., J. Chem. Soc., 1965, 497
- (104) R.D. GILLARD et R. UGO ., J. Chem. Soc. (A)., 1966, 549

Vu et permis d'imprimer
Montpellier, le
Le Président de l'Université
des Sciences et Techniques
du Languedoc,

